

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

N° 239

FACULTÉ DE PHARMACIE

RECHERCHES SUR LA VOLATILITÉ

de

L'ACIDE BORIQUE ET DE SES ESTERS

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 7 Février 1935

PAR

Emile GALHAC

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

JURY

MM. FONZES-DIACON, prof., *président*.

TARBOURIECH, professeur.

JAULMES, ch. de c.

} *Assesseurs*

IMPRIMERIE MARI-LAVIT

1, RUE DE SAUVAGES, 1

1935

RECHERCHES SUR LA VOLATILITE
DE L'ACIDE BORIQUE ET DE SES ESTERS

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

N° 239

FACULTÉ DE PHARMACIE

RECHERCHES SUR LA VOLATILITÉ

de

L'ACIDE BORIQUE ET DE SES ESTERS

THÈSE

Presentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Février 1935

PAR

Emile GALHAC

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

JURY M.M. TARBOURIECH, professeur, président.
FONZES-DIACON, professeur. (Assesseurs
JAULMES, professeur.

IMPRIMERIE MARI-LAVIT
1, RUE DE SAUVAGES, 1

—
1935

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

FONZES-DIACON (*, I. P. ☼, O. ☼) .. *Doyen.*
 P.-J. TARBOURIECH (*, I. P. ☼) *Assesseur.*
 LEBLAYE (A. ☼) *Secrétaire.*

PROFESSEURS

MM.

FONZES-DIACON (*, I. P. ☼, O. ☼) ..	<i>Chimie minérale.</i>
A. ASTRUC (O. *, I. P. ☼)	<i>Pharmacie galénique et industrielle.</i>
C. HOLLANDE (I. P. ☼)	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (*, I. P. ☼)	<i>Chimie organique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☼)	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. *, I. P. ☼, ☼, C. ☼,	<i>Pharmacie chimique.</i>
G. O. ☼)	
E. C. NALS (I. P. ☼)	<i>Physique.</i>
M. MOUSSERON	<i>Chimie analytique et toxicologie.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (*, I. P. ☼, ☼)

PROFESSEUR HONORAIRE

M.

F. JADIN (O. *, I. P. ☼), Doyen hon. de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

CHARGÉS DE COURS

MM.

FONZES-DIACON (*, I. P. ☼, O. ☼) ..	<i>Toxicologie.</i>
A. ASTRUC (O. *, I. P. ☼)	<i>Hydrologie.</i>
C. HOLLANDE (I. P. ☼)	<i>Zoologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (*, I. P. ☼)	<i>Chimie biologique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☼)	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (O. *, I. P. ☼, ☼, C. ☼,	
G. O. ☼)	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
MOYE, Doyen honoraire Faculté de	
Droit (*, I. P. ☼)	<i>Législation pharmaceutique.</i>

AGRÉGÉ

M. P. JAULMES, chargé d'Agrégation

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES

L. FARRÉ (I. P. ☼)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
DAUBIAN DELISLE (*, I. P. ☼)	<i>Physique.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui sont présentées.



A LA MEMOIRE DE MON ARRIERE GRAND-PERE

LAURENT-SIMON GALHAC

Pharmacien (1806-1866)

ET DE MON GRAND-PERE

GASTON-OSWALD GALHAC

Pharmacien (1833-1883)

A MON PERE LOUIS-AUGUSTE GALHAC

Pharmacien

A MA MERE

A MA SŒUR

MEIS ET AMICIS

AVANT-PROPOS

Au terme de mes études universitaires, il m'est très agréable d'exprimer ma reconnaissance à tous les maîtres de cette faculté.

Mes nombreux et bien sincères remerciements vont tout particulièrement à M. le doyen FONZES-DIACON, mon président de thèse. Qu'il veuille recevoir l'expression de ma bien vive reconnaissance pour les précieux enseignements que j'ai reçus de lui durant mes années d'études et pendant le temps passé dans son laboratoire où j'ai pu apprécier les conseils si judicieux et la bienveillante sollicitude de ce maître éminent. Je suis heureux de lui exprimer mon respectueux attachement.

Que M. le Professeur TARBOURIECH reçoive l'assurance de ma profonde gratitude. C'est en consultant les ouvrages de sa bibliothèque mis à ma disposition avec tant de complaisance, que j'ai puisé des renseignements utiles à mes recherches.

Au plus jeune maître de cette faculté, M. JAULMES, chargé d'agrégation, j'adresse mes remerciements les

plus vifs. C'est lui qui m'inspira ce travail ; c'est grâce à lui que je pus le mener à bonne fin.

En lui disant tous mes remerciements et tous mes sentiments de reconnaissance, qu'il me permette de faire de nombreux vœux pour son avenir universitaire.

RECHERCHES SUR LA VOLATILITE DE L'ACIDE BORIQUE ET DE SES ESTERS

INTRODUCTION

Il n'est pas de Traité de chimie, qui n'indique que l'acide borique est « entraîné par la vapeur d'eau ». C'est en effet à la faveur de sa volatilité que ce corps a été découvert. En 1702, HOMBERG découvrit l'acide borique, en distillant un mélange de borax et de sulfate de fer. L'existence de l'acide borique dans les vapeurs qui s'échappent du sol volcanique de Larderello, en Toscane (fait signalé pour la première fois en 1776, par HOEFER et MASCAGNY) souligne l'importance de cette propriété de l'acide borique. Les suffioni sont des jets de vapeur d'eau, d'une température de 90° à 150°, qui renferment des traces d'acide borique, en même temps que divers gaz, en petite quantité, ainsi que du chlorure d'ammonium et du fluorure d'ammonium.

L'utilisation industrielle de ces vapeurs, pour l'extraction de l'acide borique, pourrait faire croire à un esprit incomplètement averti, que la volatilité de l'acide borique est grande et que c'est une substance qu'il est facile de distiller, de sublimer ou d'entraîner par un courant de vapeur d'eau. Or, quand on

veut distiller ce corps, il fond et l'eau s'échappe, en entraînant de faibles quantités d'acide et en donnant un résidu que l'on peut déshydrater presque complètement ; on obtient une masse d'aspect vitreux d'anhydride borique presque pur. Et lorsque l'on veut entraîner l'acide borique par la vapeur d'eau à 100°, on constate que les quantités d'acide entraînées sont *très faibles*.

Le but, surtout pratique, que nous avons poursuivi dans nos recherches, a été de déterminer dans quelles conditions il fallait se placer pour volatiliser de grandes quantités d'acide borique. Si bien que notre travail se trouve partagé en deux parties différentes, marquant deux voies que l'on peut suivre pour réaliser un entraînement appréciable de l'acide borique.

1° L'entraînement dans un courant de vapeur d'eau *fortement* surchauffée.

2° La distillation en solution dans quelques alcools.

D'ailleurs, certains résultats récemment publiés par Mlle GONTARD présentant une différence considérable avec ceux de ses prédécesseurs, il était bon d'effectuer de nouvelles mesures, à l'aide de nouveaux appareils, afin de les confirmer ou de les infirmer.

CHAPITRE PREMIER

QUE SAIT-ON DE LA VOLATILITE DE L'ACIDE BORIQUE ?

Nous n'avons pas à reproduire ici l'exposé des travaux antérieurs, relatifs à cette question, que l'on trouvera, suffisamment complets, dans le travail de Mlle GONTARD (1) (ch. II, p. 33 à 48).

La comparaison des travaux de SKIRROW (2), de NASINI et AGENO (3), ANSCHÜTZ et RIEPENKRÖGER (4), BANCHI et GIANNOTTI (5), avait convaincu Mlle GONTARD que rien de précis n'était connu en ce qui concerne la distillation des solutions aqueuses de l'acide borique ; aussi, Mlle GONTARD a-t-elle porté son principal effort sur la distillation de ces solutions ; elle a utilisé un matériel expérimental important, puis-

(1) Mlle GONTARD : Sur la volatilité de l'acide borique. *Thèse Doct. en Pharmacie* (1934), p. 35-38.

(2) SKIRROW. — *Zeitschüff für physikalische Chemie*, 37, 1901, page 84.

(3) NASINI et AGENO. — *Atti della reale Reale Academia dei Lincei*, 21, 2 (1912), p. 125.

— *Atti. d. R. Acc.* 42, (1927), p. 325.

(4) ANSCHÜTZ et RIEPENKRÖGER. — *Berichte* 58, p. 1734.

(5) BANCHI et GIANNOTTI. — *Annali di chimica applicata*. (Juillet 1930).

qu'elle a fait 231 déterminations, tant par distillation simple que par entraînement par la vapeur d'eau des *solutions* d'acide borique. Le tableau qui contient le résumé de ses mesures est le suivant (Thèse GONTARD, p. 74) :

TABLEAU I

Valeur de la constante de volatilité de l'acide borique en solution aqueuse, sous la pression atmosphérique.

Titre moyen de l'acide dans le liquide		χ	χ corrigé de 3 %	μ	ν	Approxima- tion proba- ble avec laquelle ces valeurs sont connues
en milli- moles par kilo gramme	en gram- mes par gramme					
29	0,0018	0,0045	0,0046	0,0046	0,0046	$\pm 0,0008$
66	0,0041	0,0038	0,0039	0,0039	0,0039	$\pm 0,0004$
130	0,0081	0,0033	0,0034	0,0034	0,0034	$\pm 0,0003$
290	0,0180	0,0033	0,0034	0,0033	0,0034	$\pm 0,0003$
700	0,0435	0,0037	0,0038	0,0036	0,0037	$\pm 0,0003$
1,050	0,065	0,0038	0,0039	0,0036	0,0037	$\pm 0,0002$
1,660	0,103	0,0040	0,0041	0,0037	0,0038	$\pm 0,0002$
2,080	0,129	0,0042	0,0043	0,0038	0,0039	$\pm 0,0002$
2,430	0,151	0,0041	0,0042	0,0036	0,0038	$\pm 0,0002$
2,740	0,170	0,0042	0,0043	0,0036	0,0038	$\pm 0,0002$
3,650	0,226	0,0046	0,0047	0,0037	0,0040	$\pm 0,0002$
4,420	0,274	0,0050	0,0051	0,0037	0,0041	$\pm 0,0003$
4.840	0,300	0,0050	0,0051	0,0036	0,0040	$\pm 0,0003$

REMARQUES:

1°: χ c'est le rapport entre les titres pondéraux de la vapeur et de la solution bouillante qui lui a donné naissance.

2° μ : ce même rapport, mais les concentrations sont exprimées en grammes d'acide par gramme d'eau.

3° ν : Rapport entre les titres moléculaires de l'acide dans la vapeur et dans le liquide. Ces constantes étant exprimées en molécules d'acide pour une molécule du mélange.

Pour les relations entre ces expressions se rapporter à la thèse de Mlle Gontard, p. 76.

Les mesures de Mlle GONTARD, faites avec soin, peuvent être résumées dans l'énoncé suivant :

La concentration de l'acide dans la vapeur est approximativement égale au 36/10.000^e de la concentration de l'acide dans le liquide. On voit combien l'entraînabilité de l'acide borique, en solution aqueuse, est petite. Pour illustrer cette remarque, on peut calculer la quantité d'eau qu'il faudrait faire passer à l'état de vapeur, sur 10 centimètres cube, par exemple, de solution borique, pour entraîner les 99/100 de l'acide borique. Cette formule est la suivante (6) :

$$N \geq 2,303 \frac{M}{K} \log \frac{1}{f}$$

N est la quantité d'eau cherchée.

M est la quantité de solution d'acide borique, soumise à l'entraînement (ici, M = 10).

K est le coefficient de distillation (ici il est égal à 0,0036, sans tenir compte de la condensation partielle de la vapeur sur le col du ballon).

f est le rapport de l'acide restant dans le barboteur à l'acide mis en œuvre (ici f = 1/100).

$$N \geq \frac{2,3 \times 10 \times 10.000 \times 2}{36}$$

$$N \geq \frac{46}{36} \times 10.000$$

$$N \geq 128 \text{ litres.}$$

(6) JAULMES. — Thèse Sciences Montpellier 1932, p. 17.

Remarquons que pour le cas de l'acide acétique ($K = 0,7$), le même résultat est obtenu en distillant 66 cm^3 seulement.

Mlle GONTARD a ensuite fait un certain nombre d'expériences, pour expliquer la grande différence qu'il y a entre ses mesures et celles de MM. BANCHI et GIANNOTTI. Elle a ainsi mis en évidence l'erreur produite par la volatilisation de la pellicule liquide qui tapisse la partie supérieure du ballon de distillation, lorsqu'on le plonge dans un thermostat liquide à température supérieure à la température d'ébullition.

Elle a ensuite montré que lorsqu'on veut filtrer la vapeur sur diverses substances, afin d'éviter le primage — ou entraînement mécanique — on appauvrit souvent la vapeur en acide borique, par suite d'un phénomène d'adsorption. Le coton hydrophile, le coton de verre, fixent énergiquement cet acide ; les grains de ponce, eux-mêmes, ne sont pas sans action. La condensation partielle de la vapeur, avant son entrée dans le réfrigérant, est une cause d'erreur tellement évidente que Mlle GONTARD n'a pas jugé utile de l'illustrer expérimentalement. Ces trois causes d'erreur ont paru lui suffire pour expliquer tous les écarts entre les résultats de ses prédécesseurs, tout comme entre les siens et ceux de ces derniers. Remarquons, d'ailleurs, que les valeurs numériques obtenues par Mlle GONTARD, dans l'expression de la volatilité de l'acide borique en *solution*, ne diffèrent de celles de SKIRROW, NASINI et AGENO, BANCHI et GIANNOTTI, par exemple, que tout au plus du simple, au double, généralement, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, comme le montre le tableau ci-dessous :

TABLEAU II

DISTILLATION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE BORIQUE

Tableau très résumé et schématique des résultats obtenus par nos prédécesseurs.

Valeur de χ

Titre de l'acide borique en millimoles par litre	Skirrow	Nasini et Ageno	Banchi et Giannotti	Mlle Gontard
30				0,0045
130			0,0080	0,0038
300		0,0065	0,0055	0,0033
400	0,0097	0,0047	0,0048	
800	0,0075	0,0012	0,0050	0,0037
1600	0,0056		0,0039	0,0040
2400	0,0041	0,0010	0,0038	0,0041
3200	0,0032	0,00086	0,0033	0,0045
4840	variable	0,001	0,0013	0,009

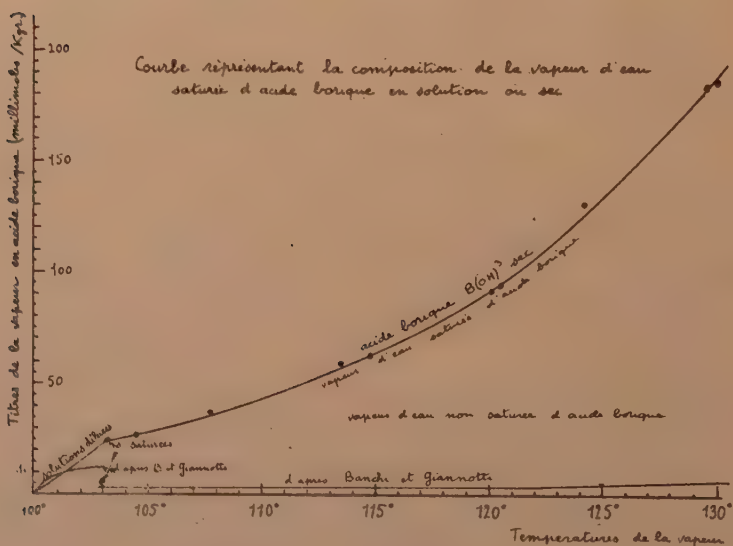
Certaines valeurs données dans ce tableau ont été obtenues par interpolation, pour faciliter la comparaison. Si on veut avoir les valeurs exactes, se rapporter aux mémoires originaux ou à la thèse de Mlle GONTARD, qui les a résumées avec soin.

L'étude de la distillation des solutions aqueuses d'acide borique effectuée par Mlle GONTARD est suffisamment détaillée et précise pour qu'il soit inutile de refaire ses très nombreuses expériences qui ont toutes les garanties de l'exactitude.

Dans la dernière partie de sa thèse, Mlle GONTARD s'est attaquée à la volatilité de l'acide borique sec dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Les premières mesures avaient été faites par BANCHI et GIANNOTTI depuis 103° jusqu'à 155°, et la richesse en acide borique de la vapeur d'eau, après son passage sur l'acide borique, avait toujours été trouvée

par ces auteurs inférieure à 0 g. 75 par kg. de vapeur (12 millimoles par kg.). L'acide borique sec est donc, d'après ces expériences, beaucoup moins volatil, même en présence de vapeur d'eau, que l'acide borique en solution. La courbe indiquant la richesse en acide borique de la vapeur qui a passé sur un excès de cet acide borique sec, en fonction de la température, ne se raccorde donc pas avec la courbe indiquant la richesse en acide borique de la vapeur émise par les solutions boriques, et le point figurant la richesse en acide borique de la vapeur émise par une solution saturée en présence de la phase solide, ne se trouve sur aucune de ces deux courbes, ce qui est assez curieux.

Au contraire des deux auteurs italiens, Mlle GONTARD (7) a trouvé que la courbe qui représente, en



Courbe n° 1 (GONTARD) (16)

(7) Mlle GONTARD. — Sur la volatilité de l'acide borique. Thèse Doct. Ph. (Juillet 1934), p. 108.

fonction de la température, la richesse en acide borique de la vapeur ayant passé sur une quantité de ce corps suffisante pour qu'elle en soit saturée, se raccorde avec la courbe relative aux solutions d'acide borique. Ces deux courbes se rencontrent en un même point qui indique précisément la richesse de la vapeur émise, sous la pression atmosphérique, par une solution saturée d'acide borique, en présence de la phase solide.

Ces deux courbes ne sont pas dans le prolongement l'une de l'autre, mais elles sont concourantes, ce qui est d'accord avec la logique. Mais ce qu'il y a de vraiment surprenant, c'est que Mlle GONTARD a trouvé, par ses expériences, une volatilité de 25 à 30 fois plus grande que celle indiquée par BANCHI et GIANNOTTI. Mlle GONTARD a pensé que cet écart était dû à un mauvais appareillage des expérimentateurs italiens, dans lequel la vapeur subissait une condensation partielle avant d'être refroidie dans le réfrigérant.

Cet auteur n'a d'ailleurs fait que quelques mesures comprises entre 100 et 130°4. Aussi, il est certainement intéressant de vérifier, avec un appareil différent, les résultats de Mlle GONTARD, afin de départager les auteurs et surtout d'effectuer des mesures à des températures plus élevées, pour lesquelles la volatilité de l'acide borique se manifestera — sans doute — d'une façon plus marquée qu'à 100° et même qu'à 130°. Nous pourrions peut-être aussi déterminer s'il n'y a pas *une température à laquelle l'acide borique manifeste un maximum de volatilité*. En effet, on sait que l'acide $\text{BO}^3 \text{H}^3$ est volatil en solution et à l'état sec (8) ; d'autre part, on sait que

(8) Mlle GONTARD. — Ibid., p. 110-111.

l'anhydride borique ne peut être volatilisé qu'à très haute température (1.300°), ce qui a permis à EBELMEN d'obtenir des borates et des oxydes cristallisés par la volatilisation à 1.300° des solutions de ces substances dans l'anhydride borique.

D'après cela on pourrait croire que la volatilité de l'acide borique diminue au fur et à mesure de la déshydratation de ce corps. Pourtant, il y a lieu de se demander, et tous nos prédécesseurs l'ont fait : NASINI et AGENO, Mlle GONTARD en particulier, si l'acide métaborique n'est pas plus volatil que l'acide orthoborique. En effet, l'acide métaborique ($\text{BO}^2 \text{H}$) a une molécule plus légère que l'acide orthoborique ($\text{BO}^3 \text{H}^3$), à moins que la formule de l'acide métaborique ne soit $(\text{BO}^2 \text{H})^2$. Mlle GONTARD n'a pas su affirmer le sens du rapport de ces deux volatilités.

De sorte que la question de savoir comment varie la volatilité des acides boriques, d'après leur richesse en eau et d'après la température, demeure entière. La volatilité passe-t-elle par un maximum ? A quelle température ? N'est-il pas possible de trouver des conditions de température et de pression telles que l'on puisse obtenir facilement la distillation, la sublimation, ou l'entraînement de l'acide borique, de façon, soit à préparer l'acide borique pur et cristallisé, ce qui peut être intéressant au point de vue industriel, soit à extraire d'un mélange tout l'acide borique qu'il contient, résultat utile à plus d'un titre en analyse.

•

CHAPITRE II

ENTRAÎNEMENT DE L'ACIDE BORIQUE SEC PAR UN COURANT DE VAPEUR D'EAU SURCHAUFFÉE

Comme nous l'indiquons plus haut, ce phénomène a déjà fait l'objet de quelques travaux. Nous avons entrepris de contrôler les résultats de nos prédécesseurs afin de les départager, tout en essayant d'étendre nos connaissances sur cette volatilité, à des températures supérieures.

APPAREILLAGE. — BANCHI et GIANNOTTI (1) ont utilisé un appareil qui est clairement représenté par la figure ci-dessous, extraite du propre mémoire de ces auteurs. Cet appareil est garni de couches alternées d'acide borique (20 gr.) et de ponce en grains. Le dernier tube, qui est un tube de Pélégot, est seulement rempli de ponce en grains, afin d'éviter l'entraînement mécanique de poussière borique.

Nous faisons remarquer que les tubes qui font communiquer les tubes en U, entre eux, et le dernier

(1) BANCHI et GIANNOTTI : *Annali di chimica applicata* (Juillet 1930).

tube au réfrigérant, ne sont pas plongés dans le bain ; il est donc incontestable que la vapeur peut se refroidir dans ces tubes abducteurs exposés à l'air. Aussi Mlle GONTARD n'a pas été surprise de trouver des

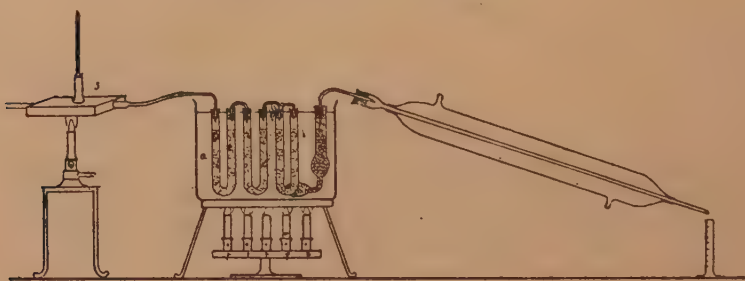


FIG. 1.

a - strati di H₃BO₃ *A* - vapore proveniente dalla caldaia.
b - strati di pomice *S* - surriscaldatore.

FIG. 2

Appareil de BANCHI et GIANNOTTI

nombres beaucoup plus élevés que ceux indiqués par les auteurs italiens.

L'appareil de Mlle GONTARD (2) a été ainsi construit :

Dans un bain de chlorure de calcium, à niveau constant, donc à point d'ébullition constant, est placé un tube de pyrex, trois fois recourbé, et comportant tantôt des pointes, tantôt des boules, de façon à augmenter la surface de ce barboteur. La vapeur d'eau qui circule dans les trois premières branches de ce tube est ainsi portée à la température du bain. Dans la dernière branche, comportant deux boules, sont placés environ 20 gr. d'acide borique, mêlés à

(2) Mlle GONTARD : Sur la volatilité de l'acide borique. *Thèse Doct. Pharmacie*. Juin 1934 (p. 101-104).

un poids égal de petits fragments de tube de verre mince de 4 mm. de diamètre et de 7 à 10 mm. de long, afin de rendre le mélange poreux.

Cet acide borique était recouvert d'une couche de 5 à 7 cm. de hauteur de billes de verre, de 4 mm. de

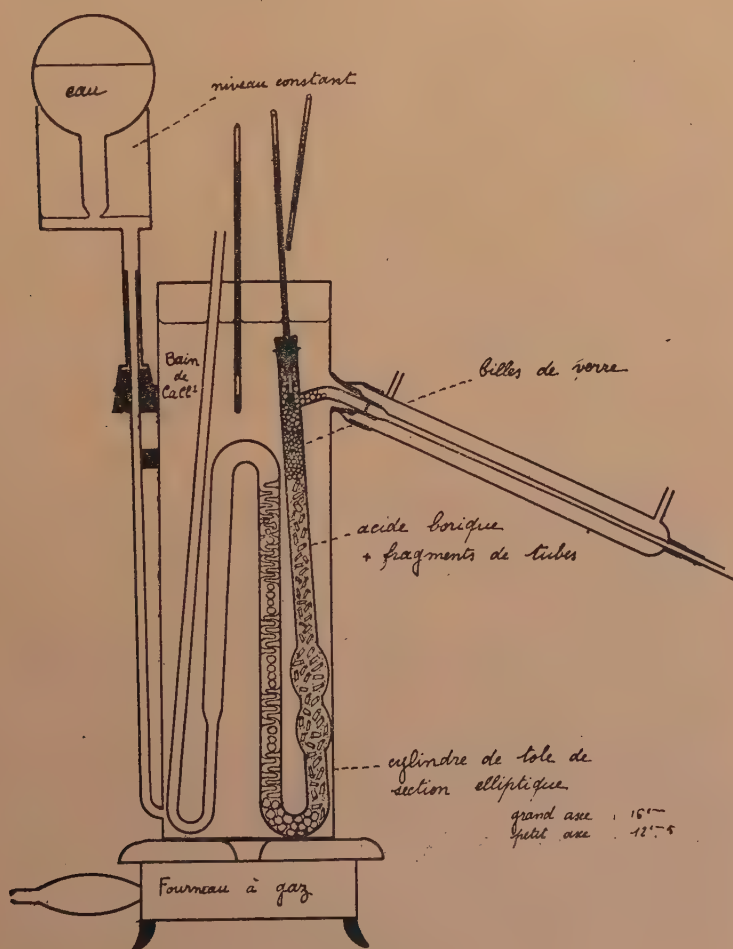


FIG. 3

diamètre, ces billes de verre étant destinées à empêcher l'entraînement mécanique de menus fragments

d'acide borique sec, par le courant de vapeur d'eau ; ces billes n'altèrent pas la composition de la vapeur, comme le font la ponce en grain ou le coton de verre. L'efficacité de ce dernier dispositif a été vérifiée dans un premier essai, en garnissant le barboteur d'oxyde de fer pulvérulent, l'entraînement de cette poudre n'a pas été appréciable. Le réservoir d'un thermomètre au $1/5$ de degré était plongé dans cette masse de billes ; il se trouvait ainsi, dans une certaine mesure, isolé thermiquement du bain, et indiquait donc la température de la vapeur à la sortie du barboteur. La vapeur s'échappait ensuite vers l'extérieur en traversant la paroi du bain par une ouverture latérale qui y était pratiquée. Le joint était rendu hermétique par un fragment de tube de caoutchouc, fortement ligaturé ; à sa sortie, la vapeur entraînait dans un réfrigérant.

Mlle GONTARD a constaté, à la fin de chaque expérience, le dépôt d'une certaine quantité d'acide borique cristallisé dans le tube d'échappement de la vapeur, à l'endroit où celui-ci traversait la paroi du bain-marie. Cette condensation d'acide borique est aisément explicable : La vapeur d'eau, saturée d'acide borique à une température nettement supérieure à 100° , se refroidit quelque peu, dès que le tube qui la conduit n'est plus plongé dans le bain de chlorure de calcium. L'acide borique est alors en état de sur-saturation dans la vapeur et se condense partiellement. Comme la vapeur est encore sèche, cet acide borique qui est un solide, ne peut s'écouler. Pour éviter cet inconvénient, Mlle GONTARD a rapproché le plus possible le réfrigérant du bain-marie, de façon que la vapeur soit refroidie d'une manière brusque et que l'acide borique condensé soit entraîné

avec l'eau condensée. Elle n'est pas arrivée à obtenir la réalisation complète de cette condition, lorsque le bain est à la haute température de 120° et au-dessus ; mais par ce procédé, la quantité d'acide borique ainsi condensé a pu être diminuée.

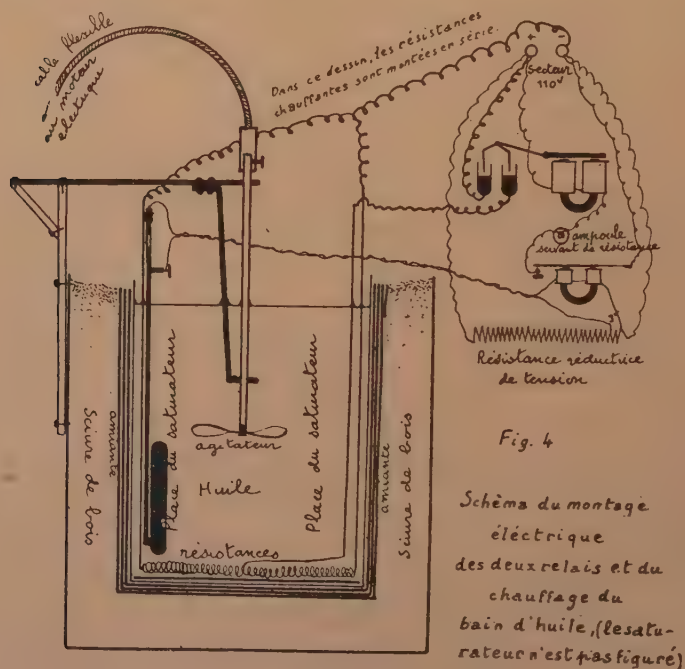
D'ailleurs, après chaque expérience, on dissolvait la totalité de cet acide borique et on le dosait. En ajoutant cette quantité à celle d'acide trouvée dans le distillat, on avait la totalité de l'acide qui était contenu dans la vapeur. Mlle GONTARD ainsi n'a jamais constaté le dépôt d'une quantité d'acide borique supérieure au $\frac{1}{20}$ de la quantité totale d'acide borique ayant distillé. On doit se demander si, dans ce trajet, sans doute sinueux, offert à la vapeur dans le barboteur, celle-ci atteint réellement la température du bain et se sature d'une façon complète en acide borique. On peut se rendre facilement compte de la réalisation de la première de ces conditions en comparant les températures indiquées par les thermomètres placés l'un dans le bain, l'autre à la sortie de la vapeur ; ces températures ont toujours été identiques, aux erreurs de lecture près, ce qui n'est pas surprenant, eu égard à la grandeur du barboteur et à la faible chaleur spécifique des vapeurs.

L'appareil de Mlle GONTARD ne lui a pas permis d'opérer à température supérieure à 130°, parce que le bain de chlorure de calcium, pour des températures supérieures à 130°, aurait dû être trop concentré pour que son emploi fût pratique (son thermostat contenait de 6 à 7 litres de liquide) ; d'autre part, l'appareil présentait un joint en caoutchouc, par lequel s'échappe de la vapeur. On ne peut chauffer fortement le caoutchouc sans en obtenir rapidement l'altération. Le barboteur ne contenait

que 20 gr. d'acide borique, ce qui est trop peu pour les hautes températures où l'acide borique est très entraînable. Aussi avons-nous construit un appareil beaucoup plus grand et tout à fait différent.

CONSTRUCTION DE NOTRE APPAREIL

Un seau ordinaire, en tôle émaillée, de dix litres de contenance, a été soigneusement calorifugé en l'entourant de plusieurs couches d'amiante et en le plongeant dans une caisse pleine de sciure de bois.



Le fond de ce récipient a été recouvert d'une couche d'amiante, pour amortir les chocs. Nous avons placé dans ce récipient 10 litres d'huile d'arachide

dont le point d'éclair est élevé (300°). Le chauffage a été réalisé au moyen d'un boudin de fil de fer enfilé autour d'une spirale de verre, placée au fond du seau. Ce fil résistant a été partagé en deux circuits identiques, de manière à permettre trois chauffages possibles. Les deux résistances en parallèle pour la mise en train (absorbant 10 ampères sur 110 volts) et, soit les deux circuits en série, soit un seul pour le chauffage d'entretien.

Pour réaliser l'uniformité de la température, il ne fallait pas songer au réglage à la main, à l'aide d'un rhéostat, en suivant les indications d'un thermomètre. Dans le bain d'huile nous avons placé un régulateur de température ainsi construit :

RÉGULATEUR DE TEMPÉRATURE :

Le corps du régulateur est constitué par un tube de 28 mm. de diamètre sur 130 mm. de long. Toute une série de petites demi-boules, à peine soufflées vers l'intérieur, font que la surface de contact du mercure et de l'huile est augmentée et la masse de mercure diminuée, donc la solidité accrue. La tige du régulateur est constituée par un tube capillaire de 7/10 de mm. de diamètre ; ce régulateur était rempli uniquement de mercure (1 kg. 100), comme l'indique LALANDE, dans un travail récent (3). Dans la tige capillaire, plongeait un fil d'acier inoxydable, relié à un relai, tandis que par la vis de réglage on pouvait mettre la masse de mercure en communication avec le circuit de ce relai.

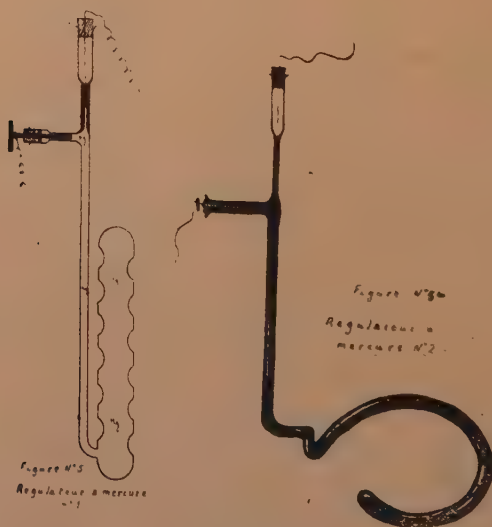
Etant donné qu'il fallait couper un courant de 10 ampères sur 110 volts, soit une puissance de 1 che-

(3) LALANDE, — Journal de Chimie physique, t. 31 (1934), page 439.

val $1/2$, le relai avait dû être constitué avec un électro-aimant assez puissant, nécessitant un courant assez intense, qui produisait dans le capillaire du régulateur de petits arcs, au moment de l'ouverture et de la fermeture du circuit. Pour obvier à cet inconvénient, qui aurait produit la destruction rapide du régulateur, nous avons établi un deuxième relai fermant le circuit du premier et alimentant celui-ci sous trois volts seulement.

Cette différence de potentiel est incapable de produire un arc quelconque. D'ailleurs, le fonctionnement de ce double relai a été parfait, durant toute la durée de nos expériences.

Etant donné la grande surface de mercure contenu dans le régulateur, la grande surface du réservoir et l'agitation dans laquelle nous avons maintenu l'huile, la température de l'huile s'établissait uniforme au $1/5$ de degré près, quelle que fût la durée de l'expérience.



.FIG. 5

Dans les dernières expériences qui ont été faites dans un appareil en fer (appareil n° 3), nous n'avons pu placer ce même régulateur dans le bain, car son réservoir était trop gros. Nous en avons conçu un autre, dont le réservoir bien plus petit (contenant 750 gr. de mercure) était suffisant pour obtenir la même précision, parce qu'il se trouvait placé en contact avec la spirale de chauffage et qu'il avait une plus grande longueur avec une section moindre, donc une surface au moins égale pour une inertie calorifique moindre.

AGITATION

L'agitation a été réalisée d'une façon très efficace, à l'aide d'une hélice à quatre pales, placée au centre du bain et commandée par un moteur ERA, de 1/15 de cheval, à réducteur de vitesse, par l'intermédiaire d'un câble flexible.

CONSTRUCTION DU SATURATEUR

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé trois appareils différents.

Le *premier* était ainsi constitué :

La vapeur d'eau produite dans un générateur indépendant passait tout d'abord dans un tube de 7 mm. intérieur, de 2 mètres de long, enroulé en une hélice de section rectangulaire. La figure montre assez bien cette construction. La vapeur ainsi amenée à la température du bain, arrive alors dans le saturateur proprement dit, constitué par un tube de 20 mm. de

diamètre et de un mètre de long, courbé en forme de W.

On a rempli ce saturateur par les deux branches extrêmes qui sortent du bain d'huile et que l'on bouche avec un bouchon de liège. Ces deux branches dans laquelle la vapeur d'eau pourrait se condenser, en donnant de l'eau qui tomberait sur l'acide borique, empêchant ainsi la saturation de la vapeur, ont été entourées d'une spirale de fil résistant dans lequel on a fait passer un courant électrique suffisant pour maintenir leur température à 130-160°. Ces branches ont été remplies de menus fragments de verre de 3 mm., afin de restreindre les

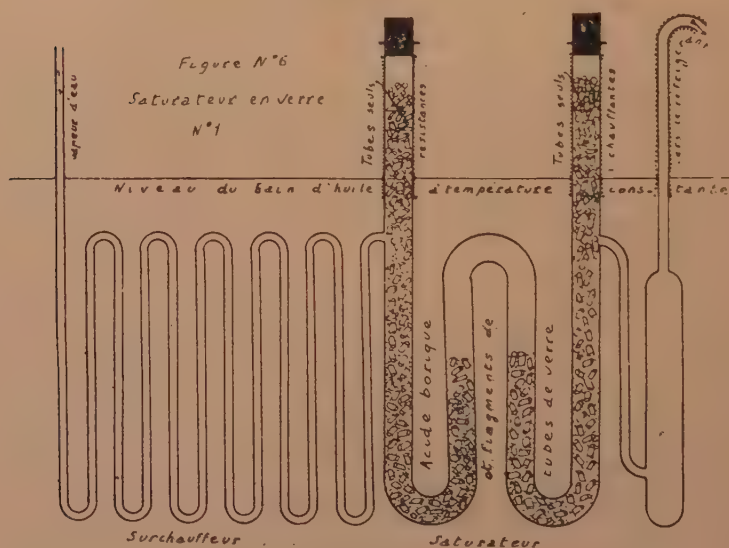


FIG. 6

courants de convection. La vapeur, à la sortie de ce saturateur, passe dans un tube de 3 cm. de diamètre sur 12 cm. de long, où elle laisse déposer les particules qu'elle peut entraîner. Elle sort alors du bain par un tube de 7 mm. de

diamètre intérieur, chauffé sur toute sa longueur par une spirale de fil résistant, par un courant suffisant pour maintenir sa température supérieure à celle du bain. La vapeur entre alors dans un réfrigérant où elle est condensée.

Cet appareil a bien fonctionné jusqu'à la température de 180° , mais déjà à cette température la quantité d'acide borique (40 g.) qu'on peut y introduire, est trop faible pour qu'on puisse obtenir un distillat de volume suffisant, car à cette température l'acide borique est rapidement volatilisé ; d'autre part, à l'endroit où le tube entre dans le réfrigérant, il y avait fréquemment formation d'un bouchon d'acide borique sec, parce que, au moment de son entrée dans le réfrigérant, la vapeur ne peut se refroidir brusquement et il y a un endroit où cette vapeur est sursaturée en acide borique ; ce dernier étant solide, il ne peut s'écouler plus bas et il obstrue le tube.

Dans l'appareil suivant, nous avons pu obvier à cet inconvénient en employant un tube d'entrée dans le réfrigérant de plus grande section (20 mm. au lieu de 7 mm. de diamètre), et en déplaçant de temps à autre dans ce tube le point où nous avons commencé la réfrigération.

APPAREIL N° 2

Ce second appareil a été construit suivant le même principe, mais avec une plus grande capacité pour le saturateur.

A la suite du surchauffeur de vapeur se trouve un tube de 18 mm. de diamètre courbé en forme de U, puis deux à trois spires de tube de 7

mm. pour réchauffer la vapeur ; enfin un saturateur constitué par deux tubes en U, de 25 mm. de diamètre, qui pouvaient contenir 80 gr. d'acide borique. La vapeur, à la sortie de ce saturateur, entre dans un ballon de 300 cm³, où elle laisse déposer les particules entraînées s'il y en a ; elle sort du bain d'huile par un tube de 7 mm. de diamètre, réchauffé extérieurement ; puis elle arrive dans un réfrigérant de 20 mm. de diamètre sur 30 cm. de long, entouré à sa partie supérieure d'un fil de résistance chauffé électriquement, pour éviter le dépôt d'acide borique à son entrée ; le refroidissement est assuré à l'aide d'un petit jet d'eau. L'eau condensée, encore chaude, est reçue dans un flacon d'Erlenmeyer taré, qui plonge dans de l'eau froide.

A cette extrémité du réfrigérant est soudé un tube relié à un réfrigérant ascendant, de façon à permettre la rentrée et la sortie de l'air sans qu'il y ait perte de vapeur d'eau. Cette façon d'effectuer le refroidissement incomplet de la vapeur dans le réfrigérant est indispensable, parce que, pour les températures élevées auxquelles nous avons opéré, la concentration d'acide borique dans la vapeur s'est trouvée supérieure à la solubilité de l'acide borique dans l'eau froide.

Cet appareil ainsi décrit et représenté à la figure ci-dessus (fig. 7), est de beaucoup le plus pratique, pour étudier l'entraînabilité d'une substance solide. Il a été mis au point après de nombreux tâtonnements.

APPAREIL N° 3

Pour des températures supérieures à 190°, notre appareil en verre s'est cassé, parce que l'acide borique adhère fortement au verre à ces températures et

par refroidissement, les coefficients de dilatation n'étant pas les mêmes, le verre se brise. Le même accident a été signalé par GILBERT et LEVI (4), qui ont étudié la tension de vapeur d'eau des acides boriques jusqu'à 250°.

Aussi avons-nous construit un appareil en acier à l'aide de différents raccords de chauffage central. Ces pièces de diamètres différents et de formes diverses, que l'on trouve chez des quincaillers, à des prix assez bas, permettent d'établir facilement toutes sortes d'appareils, très solides et très pratiques.

Nous avons construit de cette façon, avec des tubes de 3/4 de pouce, c'est-à-dire de 20 mm. de diamètre intérieur, et 27 mm. de diamètre extérieur, une série de 4 tubes en U, reliés par des raccords de 3/8 de pouce (soit 12 mm. $\times$ 17 mm.). Ces tubes en U sont obturés à l'aide de bouchons à vis ; l'herméticité du bouchon se fait grâce à des rondelles de substance rouge, à base d'amiante, appelées « clingérite », utilisée par les mécaniciens pour les joints devant supporter une forte pression et une forte chaleur (conduite de vapeur). Pour assurer l'herméticité des joints des différentes parties de notre saturateur, nous avons enduit les pas de vis de cette substance appelée « Hermétic », utilisée par les mécaniciens pour assurer l'herméticité des carters d'automobiles. Cette espèce de vernis noir à base d'alcool, une fois sec, résiste à la chaleur, à l'huile et à l'eau.

A la sortie de la vapeur, le tube de fer de diamètre 3/8, a été raccordé au réfrigérant, en introduisant à force l'extrémité de ce dernier dans le tube de fer, avec interposition de spires de corde d'amiante en-

(4) GILBERT et LEVI. — J. of the Chemical Society (1929), p. 527.



Fig. 8

duites d' « Hermétic ». L'ensemble de ces tubes abducteurs, depuis la sortie du bain d'huile jusqu'au milieu du réfrigérant, a été entouré d'une spirale chauffante isolée électriquement du tube de fer par une couche de carton d'amiante ; on évite ainsi toute condensation d'acide borique dans le tube abducteur.

De même le tube qui amène la vapeur d'eau a été chauffé par une résistance électrique pour surchauffer la vapeur d'eau avant son contact avec l'acide borique.

MESURE DE LA TEMPERATURE

Nous avons employé un thermomètre au $1/5$ de degré jusqu'à 150° et au-dessus un thermomètre gradué au degré. Evidemment ces thermomètres (Rhône-Poulenc) ont été contrôlés avant et après les expériences et la température a été corrigée de la façon habituelle : correction de la colonne émergente, correction du déplacement du point 100° .

Si bien que les mesures indiquées par nos thermomètres sont connues au $1/5$ de degré près pour les températures inférieures à 150° , au $1/2^{\circ}$ près pour les températures supérieures, au 1° près pour les températures supérieures à 190° .

REMARQUE. — Nous n'avons pas précisé que les différentes parties de ces saturateurs représentées en ligne droite sur les figures pour leur clarté, sont disposées suivant un cylindre pour permettre leur introduction dans le bain d'huile de forme cylindrique, en laissant au milieu la place de l'agitateur.

MANIPULATION. — Le saturateur, une fois dans le bain d'huile, ne doit plus en être enlevé, car il est

très fragile. Pour le remplir, il suffit d'y mettre des couches alternées d'acide borique cristallisé et de menus fragments de tube de verre, de 4 mm. de diamètre, sur 10 mm. de long, de façon à rendre le mélange perméable à la vapeur.

Après chaque expérience, lorsque nous avons voulu vider l'appareil pour regarnir le saturateur et pour pouvoir analyser le résidu d'acide borique, nous avons employé le dispositif suivant : Un tube de verre de 10 mm. de diamètre est introduit dans les branches du tube en U et son autre extrémité est en relation avec un aspirateur (Electro-Lux), à forte dépression. Pour éviter de briser le saturateur et de perdre l'acide borique, nous avons interposé, près de la sortie du tube de verre, un diaphragme en toile métallique, de 10 cm. de diamètre (figure 9), et muni d'une fine toile de

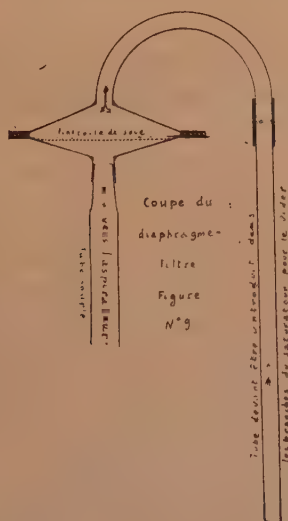


FIG. 9

soie servant de filtre où tous les tubes de verre et l'acide borique sont collectés.

A l'aide de ce dispositif, en quelques minutes, tout l'appareil est vidé. Néanmoins, vers 180-190°, l'acide borique adhérant aux morceaux de verre et aux parois, ce dispositif a été insuffisant et il a fallu, après chaque opération, laver l'appareil par un courant d'eau assez prolongé, pour dissoudre l'acide borique. Le barboteur a été garni initialement d'acide borique cristallisé, qui répondait à toutes les exigences du codex. Le dosage de cet acide nous a donné une teneur de 99,5.

La vapeur d'eau utilisée pour cet entraînement a été produite dans un ballon de 2 litres, contenant de l'eau de baryte, à 10 gr. par litre ; on obtient ainsi une vapeur rigoureusement neutre.

Le liquide recueilli à la sortie du réfrigérant et dont la composition est identique à celle de la vapeur saturée d'acide borique à la température du bain d'huile, a été fractionné en 7 à 10 fractions par opération, en notant à chaque fractionnement l'heure, de façon à connaître la vitesse d'entraînement ; cette vitesse a été modifiée de temps à autre au cours de l'entraînement, pour vérifier que cette composition de la vapeur ne varie pas avec la vitesse, montrant ainsi que cette vapeur est bien saturée d'acide borique et aussi qu'il n'y a pas de primage — ou entraînement mécanique — ; en effet, le primage est d'autant plus grand que la vitesse est plus élevée. D'ailleurs, pour éviter ce primage, la dernière branche du saturateur a toujours été garnie non pas d'acide finement pulvérulent, mais d'acide en cristaux relativement gros, cristaux qui ne passent pas à travers une toile métallique dont les mailles ont 1 mm. de côté. Dans le cas de l'emploi de l'appareil en fer (n° 3), c'est l'avant-dernière branche qui a été ainsi

garnie, la dernière ayant été exclusivement remplie de billes de verre de 7 mm. de diamètre.

REMARQUE. — Pour les expériences à température inférieure à 180°, le saturateur a été garni à l'aide d'acide orthoborique. Pour les autres températures, nous avons chargé l'appareil avec un mélange acides boriques Ortho et Méta, obtenus par dessiccation à l'étuve à 100° de l'acide orthoborique, mélange qui contenait environ 95 % d'acide borique total, exprimé en acide métaborique. Pour les expériences faites à 200°, c'est l'anhydride borique pulvérisé, titrant 97-98 % en $B^2 O^3$, que nous avons employé.

DOSAGE

Les fractions de distillat ont été recueillies dans des fioles d'Erlenmeyer tarées, les poids ont été mesurés à 0 gr. 05 près. L'acide borique y a été dosé suivant les données indiquées avec précision dans la thèse de Mlle GONTARD (5), c'est-à-dire que nous avons ajouté à ce distillat une quantité convenable de glycérine neutralisée. Nous avons toujours après chaque dosage ajouté une certaine quantité de glycérine, pour vérifier que nous en avons employé suffisamment.

RESULTATS

Nous avons réuni tous les résultats de nos expériences en un seul tableau, où nous pensons avoir

(5) Mlle GONTARD : Sur la volatilité de l'acide borique. *Thèse Doct. en Pharmacie* (Juillet 1934), p. 30-31.

indiqué tout ce qu'il est indispensable de préciser : La température du bain d'huile, le poids de la fraction, le poids du liquide recueilli à la sortie du réfrigérant, représentant le poids de la vapeur et le poids d'acide borique entraîné, la quantité d'acide borique contenue dans le liquide, exprimée en cm^3 de lessive de soude nécessitée par le titrage de l'acide borique dans le liquide, la vitesse de passage exprimée par le temps en minutes qu'il faudrait pour recueillir 100 gr.

D'autre part, nous avons noté, dans l'avant-dernière colonne, le temps qui s'est écoulé entre le début du passage de la vapeur et le milieu de la durée de la fraction considérée. Enfin, la dernière colonne nous donne le résultat de l'analyse du résidu borique contenu dans le dernier tube, que parcourt la vapeur avant de sortir : c'est l'acide avec lequel la vapeur est en équilibre.

A plusieurs reprises, nous avons dosé l'acide borique contenu dans le premier tube du saturateur, dans lequel arrivait la vapeur. Cette analyse nous a fourni un résultat inférieur de 2 à 3 % au résultat obtenu en analysant l'acide contenu dans le dernier tube.

Différentes annotations contenues dans les tableaux, précisent les différentes particularités de la manipulation où certaines observations. On constatera, en particulier, que la première fraction a été négligée pour le calcul de la moyenne de nos résultats expérimentaux ; cela est justifié parfaitement, à notre sens, parce que l'acide borique introduit dans le saturateur n'a pas eu toujours la même hydratation que l'acide borique en équilibre avec la vapeur d'eau sous la pression atmosphérique et à la même température.

TABLEAU III

ENTRAÎNEMENT DE L'ACIDE BORIQUE PAR LA VAPEUR
D'EAU :

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience (1)	Composition de l'acide restant
I	108°0	38,0	14,8	39,0	10,5	14 m.	
	108°0	31,7	12,3	38,8	44,2	14 m.	
	108°0	29,7	11,9	40,0	26,9	36 m.	
	108°0	25,4	10,0	39,4	31,5	44 m.	
	108°0	29,55	11,4	38,6	23,7	48 m.	
	108°0	37,25	14,3	38,5	26,8	58 m.	
	108°0	33,2	12,9	38,9	27,1	67 m.	
Sommes		224,8	87,6	moyenne 39			

(1) En toute rigueur, il faudrait sans doute ajouter à cette durée, le temps nécessaire d'échauffement du bain d'huile (une heure 30 en moyenne), pendant lequel *aucune circulation de vapeur* n'a été établie dans le saturateur.

N° 2	119°9	62,65	59,5	95,0	9,6	10 h.	
»	»	54,8	51,6	94,1	9,1	10 h. 10	
»	»	33,05	31,1	94,0	27,5	10 h. 20	
»	»	40,65	37,6	92,5	41,8	10 h. 32	
»	»	30,5	21,5	93,5	45,9	10 h. 47	
»	»	21,85	20,1	92,0	46,0	10 h. 57	
»	»	50,30	46,6	92,7	46,1	11 h. 15	
»	»	31,7	29,1	91,7	34,8	11 h. 25	BO ₃ H ₃
Sommes		325,50	304,1	Moyenne 93,5			100 % 101 %

N° 3	120°5	112,9	106,5	96	36,4	30 m.	
»	»	64,8	61,0	92	23,2	52 m.	
»	»	23,7	26,0	88	71,7	1 h. 10	
»	»	40,9	38,7	94	83,2	1 h. 34	
»	»	49,15	44,0	89	36,8	1 h. 52	
»	»	32,35	29,9	92	71,2	2 h. 15	
»	»	9,85	8,5	89	71,3	2 h. 25	
Sommes		326,3	314,6	moyenne 96,7			

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide ecueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition
N° 4	120°5	47,85	46,4	97	77,5	4 h. 20	
»	»	26,35	24,7	93,8	72,2	4 h. 40	
»	»	32,55	30,1	92,5	76,8	5 h.	
»	»	35,85	35,3	98,5	55,8	5 h. 20	
»	»	23,7	23,2	98	46,5	5 h. 32	
»	»	31,9	30,8	96,6	63,7	5 h. 50	
»	»	26,65	26	97,5	52,5	6 h.	
Sommes		224,85	216,5	moyenne 99,4			

A la fin de l'expérience, nous avons trouvé à l'entrée du réfrigérant un léger dépôt d'acide borique qui, dissous dans l'eau, a été neutralisé par 10 cc. de soude N/10. Ce volume a été ajouté à la somme des volumes de soude (4^e colonne).

N° 5	130°1	41,7	77,7	186	12	3 m.	
»	»	34,95	63,9	183	11,4	7 m.	
»	»	29,7	54,1	182	13,5	13 m.	
»	»	32,35	58,0	179,5	21,6	16 m.	
»	»	24,6	44,5	181	16,3	22 m.	
»	»	26,95	53,1	197	22,2	27 m.	
»	»	47,55	98,0	206 (1)	16,8	39 m.	
Sommes		237,8	449,3	moyenne 189			

(1) Pendant cette fraction on a volatilisé, à l'aide d'une petite flamme, une petite quantité d'acide borique qui s'était déposée à l'entrée du réfrigérant; le titre de cette fraction est un peu trop élevé, et le titre des autres un peu faible, mais la moyenne est exacte.

Expérience N°	Température du bain (corrigée ± 0.2)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes.	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 6	130°1	33,3	6,0	180	24	37 m.	
Appareil en fer N° 3	»	35,3	6,6	186	25,5	46 m.	
	»	33,0	6,15	186	33,3	1 h.	
	»	58,3	10,4	178	12,0	1 h. 5	
	»	51,7	10,7	200	13,5	1 h. 12	
	»	43,6	8,0	183	9,2	1 h. 18	
»	»	35,7	6,7	188	16,8	1 h. 23	
Sommes		290,9	54,55	moyenne 187,5			

			Sol. N				
N° 7	135°9	29,9	8,0	267	37	15 m.	
Appareil en verre N° 1	»	22,85	6,0	264	30,6	22 m.	
	»	32,5	8,7	268	30,5	30 m.	
	»	26,45	7,0	265	30,2	39 m.	
	»	37,3	10,1	270	32,1	48 m.	
	»	48,2	13,1	272	27,0	1 h. 2	
»	»	45,05	12,3	273	37,8	1 h. 12	
Sommes		242,25	65,2	moyenne 269			BO ₃ H ₃ 101 %

N° 8	139°4	30,15	10,4	346	36,6	38 m.	
»	»	35,2	11,9	338	22,8	50 m.	
»	»	26,45	9,3	351	37,8	58 m.	
»	»	23,45	7,7	328	68,2	1 h. 10	
»	»	27,35	9,0	330	68	1 h. 20	
Sommes		148,6	48,3	moyenne 338			BO ₃ H ₃ : 105 %

N°9	140°4	51,3	19,2	374	21,5	6 m.
Appareil	»	33,55	12,3	367	29,8	15 m.
en verre	»	29,2	10,9	374	47,8	27 m.
N° 1						
Sommes		114,05	42,4	moyenne 372		

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 10	145°7	21,9	10,65	487	13,7	2 m.	BO ₃ H ₃ 98 %
Appareil en fer	»	33,65	17,85	530	29,7	8 m.	
N° 3	»	41,95	21,8	520	14,3	16 m.	
»	»	36,6	18,75	512	30	24 m.	
»	»	43,5	21,7	499	13,8	33 m.	
»	»	52,45	27,5	525	15,2	40 m.	
»	»	50,55	26,0	514	15,8	48 m.	
Sommes		280,6	144,25	moyenne 515			

N° 11	145°6	72,0	36,2	503	29	6 m.	
Appareil en verre	»	38,9	19,35	497	33	17 m.	
N° 1	»	25,45	12,5	492	31	38 m.	
»	»	35,3	17,3	490	31	48 m.	
»	»	41,05	20,35	496	31	1 h. 5	
»	»	51,35	25,0	488	29	1 h. 15	
»	»	40,55	19,15	472	22	9 m.	
»	»	100,15	45,6	450	44	1 h. 38	
»	»	36,35	18,4	507	69	2 h.	
Sommes		441,10	213,85	moyenne 485			

N° 12	145°5	39,05	16,95	435	43	4 h.	
Appareil en verre	»	22,15	9,5	430	18	4 h. 10	
N° 1	»	29,55	12,9	437	13	4 h. 15	
»	»	34,60	14,65	424	11	4 h. 20	
»	»	31,0	13,05	421	12	4 h. 24	
»	»	33,05	14,15	428	12	4 h. 28	
»	»	14,35	6,1	425	76	4 h. 35	
»	»	27,25	11,9	427	11	4 h. 38	
»	»	33,15	13,8	416	12	4 h. 40	
Sommes		264,15	113,0	moyenne 428			

Expérience N°	Température du bain (corrigée ± 0.2)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 13	145°6	35,7	14,5	407	11	6 h.	
Appareil en verre	»	29,7	12,3	415	10	6 h. 10	résidu
N° 1	»	47,7	18,4	387	8	6 h. 20	acide
»	»	44,40	15,0	338	9	6 h. 25	méta-
»	»	31,75	11,5	362	28	6 h. 32	bori-
»	»	24,6	8,75	356	32	6 h. 40	que
»	»	28,3	9,3	329	28	6 h. 48	102 %
»	»	24,85	7,15	288	44	6 h. 58	
»	»	42,85	11	257	21	7 h. 5	

Dans cette dernière partie du tableau, nous constatons une diminution constante de la richesse de la vapeur en acide borique; cela est dû à ce que, après un long entraînement (car les opérations 11, 12 et 13 ont été faites sans regarnir le saturateur), il reste peu d'acide borique dans le saturateur et la vapeur ne peut plus en être saturée. Nous n'avons poursuivi cet entraînement que pour connaître la composition de l'acide borique résiduel; c'était de l'acide métaborique.

N° 14							
Appareil	146°0	19,85	10,0	512	196	20 m.	
en verre	»	47,10	22,7	482	372	2 h. 4	
N° 1	»	38,0	17,55	462	271	4 h. 25	BO ² H
»	»	60,7	27,9	4	79	5 h. 41	96 %
»	»	154,55	70,6	457	82	7 h. 8	
»	»	29,95	10,75	469	34	8 h. 16	
	Sommes des 4 dernières fractions	276,2	126,8	moyenne des 4 dernières fractions 458			

Au départ, le saturateur contient BO³H³; à la fin de l'opération il contient BO²H, et la volatilité de BO³H³ décroît au début pour rester fixe ensuite.

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience (1)	Composition de l'acide restant
N° 15	146°4	61,3	32,7	534	16	5 m.	résidu dans le satu- rateur BO ³ H ³ 102 %
Appareil	»	26,7	13,4	502	14	12 m.	
en verre	»	29,85	16,0	536	26	18 m.	
N° 1	»	57,15	30,1	541	22	24 m.	
»	»	26,45	14,0	531	18	37 m.	
»	»	43,45	22,0	509	11	42 m.	
»	»	39,2	19,85	507	12	47 m.	
»	»	47,85	24,5	512	20	55 m.	
»	»	31,35	16,25	519	25	1 h. 4	
Sommes		363,38	188,8	moyenne 520			

N° 16	150°6	46,7	2 N 17,1	734	21	7 m.	résidu BO ³ H ³ 99,5 %
Appareil	»	23,35	7,7	688	17	16 m.	
en verre	»	18,1	6,35	690	22	20 m.	
N° 1	»	23,55	8,0	680	25	25 m.	
»	»	19,8	6,8	687	25	30 m.	
»	»	18,10	6,05	669	22	35 m.	
»	»	12,10	3,95	653	41	39 m.	
»	»	40,85	13,5	660	14	45 m.	
Sommes		201,55	69,45	moyenne 689			

N° 17	150°6	5,05	1,6	635 *	200	5 m.	résidu BO ² H 101,5 %
Appareil	»	32,55	8,3	509	18	25 m.	
en verre	»	15,2	3,95	520	105	48 m.	
N° 1	»	15,8	4,10	519	87	1 h. 3	
»	»	6,65	2,0	601	409	1 h. 23	
»	»	11,05	2,9	524	118	1 h. 44	
»	»	12,5	3,2	512	112	1 h. 57	
»	»	12,45	3,2	514	81	2 h. 9	
»	»	16,7	4,30	515	77	2 h. 16	
Sommes des huit dernières fractions		122,9	32,95	moyenne 520			

* Pendant la première fraction, BO³H³ initial s'étant transformé en BO²H, on ne doit pas tenir compte de cette fraction pour le calcul de la moyenne.

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 18	155°9	11,35	3	528	106	6 m.	BO ₂ H : 100 %
Appareil en verre	»	32,1	9,4	585	375	1 h. 12	
N° 1	»	15,45	4,3	556	415	2 h. 44	
»	»	7,35	2,2	598	890	3 h. 48	
»	»	50,85	14,4	566	100	4 h. 46	
»	»	102,85	29,35	570	33	5 h. 28	
»	»	26,70	8,60	645	112	6 h.	
»	»	57,55	16,70	580	43	6 h. 25	
	Sommes des six dernières fractions	260,75	75,55	moyenne 580			

car pendant les deux premières fractions, l'équilibre a été réalisé.

N° 19	156°5	35,35	10,75	608	53	10 m.	
Appareil en verre	»	35,15	10,5	597	37	25 m.	
N° 1	»	7,05	13,85	588	36	40 m.	
»	»	2,2	0,58	527	909	55 m.	
»	»	14,2	4,2	590	147	1 h. 19	
»	»	25,6	7,4	538	46	1 h. 36	
	Sommes des cinq derniers résultats	124,2	36,53	moyenne 574			

N° 20	160°	65,90	21,4	649	39,5	13 m.	résidu BO ₂ H 101 %
Appareil en verre	»	41,3	13,3	644	14,2	10 m.	
N° 1	»	131,9	41,65	631	88	1 h. 43	
»	»	95,15	29,8	626	52,5	2 h. 51	
»	»	48,55	15,25	628	43,5	3 h. 51	
»	»	44,50	13,9	624	47,2	6 h. 12	
	Sommes des quatre derniers résultats	320,1	100,6	moyenne 628			

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 21	165°	14,75	5,85	785	20,4	1 m. 5	
Appareil	»	26,0	10,5	780	15,3	5 m.	
en fer	»	38,7	14,8	764	12,9	10 m.	
N° 3	»	15,0	5,8	733	46,6	16 m.	
»	»	28,7	10,8	752	12,2	21 m.	
	»	41,35	15,1	741	15,7	25 m.	
	»	49,9	18,55	741	14	32 m.	
	Sommes des cinq dernières fractions	173,65	65,05	moyenne 750			

N° 22	170°	132,15	52,3	790	93,9	1 h. 2	
Petit	»	68,25	27,6	808	67,5	2 h. 27	
appareil	»	33,15	13,7	826	63,4	3 h.	
N° 1	»	105,2	43,2	821	27,5	3 h. 26	
»	»	104,15	41,8	820	26	3 h. 52	
	Sommes des 4 derniers résultats	310,75	126,3	moyenne 815			
							résidu BO ₂ H 98 %

N° 23	180°	152,1	54,3	717	46,2	1 h. 37	
Appareil	»	92,45	47,90	1030	35,4	3 h. 37	
N° 1	»	90	43,3	962	34,4	4 h. 15	
	Sommes des 2 dernières fractions	182,45	91,2	moyenne 999			
							résidu BO ₂ H 98,5 %

Expérience N°	Température du bain (corrigée ± 0.2)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 24	180°	Première fraction non pesée ni analysée					
Appareil							
N° 3		11,45	5,3	929	35	30 m.	
»	»	26,25	13,7	1045	26,6	35 m.	
»	»	50,5	26,05	1030	25,7	45 m.	
»	»	52,55	25,8	982	24,8	58 m.	
»	»	39,15	19,3	987	30,6	1 h. 11	
»	»	69,2	33,8	976	36,1	1 h. 40	
Sommes		249,10	123,95	moyenne 995			résidu BO ₂ H 97 %

N° 25	189°	24,75	11,5	930	89	11 m.
Appareil	»	21,25	14,8	1.390	18,8	24 m.
N° 3	»	20,75	14,35	1387	24,1	28 m.
»	»	25,85	17,1	1324	23,1	33 m.
Sommes des 4 dernières fractions		92,60	57,75	moyenne 1250		

Remarque. — Au début de l'entraînement, une erreur de manipulation a produit un bouchon d'acide borique qui s'est volatilisé totalement, par la suite. *Seule la moyenne est exacte.*

N° 26	190°	15,75	10,5	1332	44,5	40 m.
Appareil	»	16,65	11	1332	42	48 m.
N° 3	»	10,45	6,9	1320	38,2	53 m.
Sommes		42,85	28,40	1327		

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 27	191°	79,9	43,4	1084	12,5	10 m.	
Appareil		37	25,5	1377	27	20 m.	
N° 2	»	79,7	19,15	1336	12,5	30 m.	
»	»	94,65	62,9	1318	10,6	40 m.	
»	»	46,55	30,6	1314	10,7	47 m.	
»	»	36,95	23,8	1265	13,5	52 m.	
»	»	24,5	15,0	1250	20,4	57 m.	
	Sommes des 6 dernières fractions	319,35	275,3	moyenne 1251			

N°	Température	Première fraction non pesée ni analysée					
N° 28	200°	68,8	53,9	1566	19,2	31 m.	résidu
Appareil	»	50,8	41,7	1641	11,8	41 m.	97,7 %
N° 2	»	50,05	39,6	1560	10	45 m.	
	Sommes	169,65	135,2	moyenne 1595			

N°	Température						
N° 29	200°	59,9	40,35	1347	20,1	6 m.	
Appareil	»	22,65	16,9	1495	35,3	16 m.	
N° 2	»	116,15	102,6	1768	11,2	26 m.	BO ₂ H
»	»	44,0	44,95	1861	11,3	36 m.	97 %
»	»	39,45	32,45	1670	17,7	41 m.	
»	»	32,85	26,0	1585	15,2	48 m.	
»	»	33,0	26,4	1600	12,1	52 m.	
»	»	34,75	28,3	1630	11,85	56 m.	
	Sommes des 7 dernières fractions	322,85	277,60	moyenne 1674			

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide restant
N° 30	200°	30,25	22,1	1460	36,4	7 m.	résidu
Appareil	»	33,85	28,9	1705	38,5	17 m.	à la
N° 3	»	54,75	45,9	1678	18,3	29 m.	sortie
	»	26,5	21,1	1590	15,1	36 m.	98,6
	»	31,55	26,35	1670	12,7	40 m.	en
	»	42,85	34,4	1610	14,0	45 m.	BO ₂ H
Appareil garni avec B ₂ O ₃ finement pulvérisé	Sommes des 5 dernières fractions	189,50	156,65	moyenne 1652			et quelques masses assez grosses contenant 105 % en BO ₂ H

N° 31	204°	21,35	17,6	1649	51,7	1 h. 30	
Appareil	»	16,25	14,4	1761	24,6	1 h. 38	résidu
N° 3	»	14,0	12,4	1771	25,7	1 h. 42	BO ₂ H
»	»	39,25	35,1	1790	23	1 h. 49	=
»	»	52,7	50,0	1900	17,4	2 h.	98 %
»	»	21,4	19,0	1775	9,35	2 h. 4	
»	»	24,75	22,8	1840	20,2	2 h. 10	
	Sommes	189,70	171,3	moyenne 1808			

N° 32	210°	38,85	27,25	1402	18	7 m.	
Appareil	»	43,85	37,2	1700	18,2	8 m.	
N° 3	»	55,65	50,4	1878	16,2	1 h. 20	
»	»	52,50	45,7	1750	11,4	1 h. 30	
»	»	44,8	34,0	1520	22,3	1 h. 38	
	Sommes des 3 dernières fractions	152,85	130,10	moyenne 1775			

Expérience N°	Température du bain (corrigée $\pm 0^{\circ}2$)	Poids de liquide recueilli à la sortie du réfrigérant	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur en acide borique en millimoles par kilogr.	Durée de passage de 100 gr. de vapeur en minutes	Durée de maintien préalable dans les conditions de l'expérience	Composition de l'acide résidu
N° 33	210°	79,7	55,0	1380	44	20 m.	
Appareil	»	27,0	21,7	1607	18,5	25 m.	
N° 2	»	17,2	13,7	1593	11,6	27 m.	
»	»	56,15	46,05	1642	10,7	33 m.	
»	»	39,4	32,45	1647	10,2	37 m.	
»	»	33,0	27,0	1636	12,1	41 m.	
»	»	42,1	33,75	1603	7,1	44 m.	
»	»	35,6	31,8	1758	7,1	48 m.	
	Sommes des 7 derniers résultats	250,45	206,45	moyenne 1650			

Le résidu n'a pu être analysé par la suite de la rupture de l'appareil, au refroidissement, l'acide borique ayant adhéré au verre.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Comparons, tout d'abord, nos résultats avec ceux de nos prédécesseurs.

L'examen du tableau ci-dessous les résume et la confrontation des mesures avec celles-ci prouvent que nos résultats se superposent à 2 % près avec ceux obtenus par Mlle GONTARD et s'écartent encore beaucoup de ceux de MM. BIANCHI et GIANNOTTI.

TABEAU IV

*Volatilité de l'acide borique solide dans un courant
de vapeur d'eau*

(Auteurs : BANCHI et GIANNOTTI)

Température de la vapeur	Titre de l'acide borique du liquide recueilli	
	en grammes pour 1.000 cc.	en millimoles par kg.
103°	0,1242	2,0
105°	0,1368	2,2
107°	0,1452	2,3
110°	0,1654	2,7
115°	0,1810	2,9
120°	0,2488	4,0
125°	0,3377	5,4
130°	0,4399	7,1
145°	0,6939	11,2
155°	0,7495	12,1

TABLEAU V

(Auteur : Mlle GONTARD)

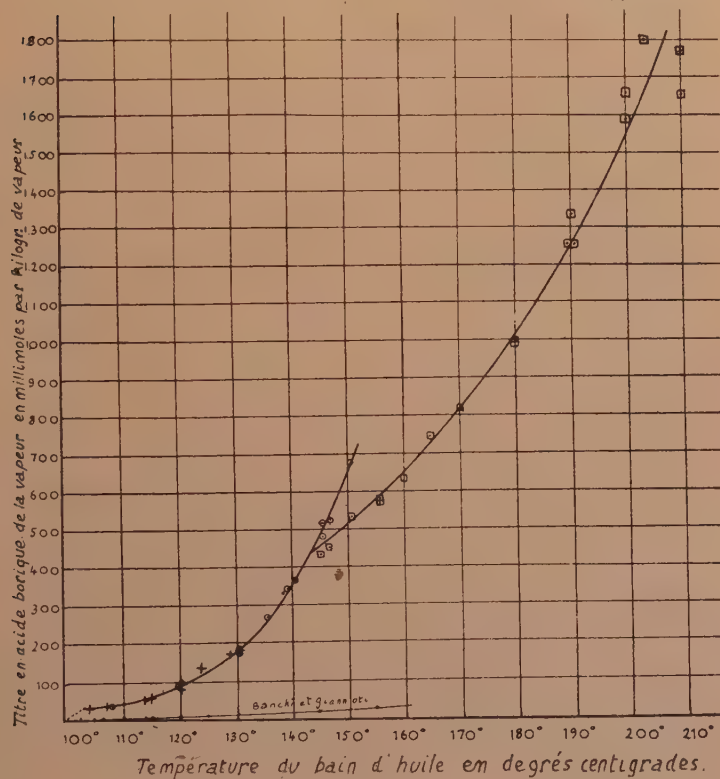
N°	Température de la vapeur (corrigée + 0°2)	Poids de la vapeur utilisé	Acide borique entraîné en cc de soude N/10	Titre de la vapeur saturée d'acide borique en millimoles par kg
1	Moyenne 104°4	Sommes 117,6	Sommes 33,8	moyenne 28,8
2	» 107°8	» 159,7	» 58,6	» 36,6
3	» 113°5	» 100,7	» 59,9	» 59,5
4	» 114°8	» 195,0	» 120,7	» 61,8
5	» 120°1	» 142,6	» 129,9	» 91,
6	» 120°4	» 161,1	» 150,7	» 93,4
7	» 124°1	229,3	» 298,6	» 130
8	» 129°1	148,8	» 272,3	» 183
9	» 130°2	150,1	» 277,8	» 184,5

Pour plus de clarté, nous avons dans la courbe ci-dessous inscrit la représentation graphique des mesures de BANCHI et GIANNOTTI (points noirs), de Mlle GONTARD (petites croix noires) et des nôtres, en réservant un rond pour les mesures relatives à l'existence d'acide ortho borique dans le saturateur, et un petit carré pour les mesures relatives à la présence d'acide métaborique dans celui-ci. Cette courbe est suffisamment claire et suggestive. Elle montre, en particulier, la transformation de l'acide BO^3H^3 en acide BO^2H , en présence de vapeur d'eau. *La pression totale étant égale à la pression atmosphérique, la température à laquelle s'effectue cette transformation dans ces conditions est de 144°.* Nous avons pu pourtant déterminer la richesse en acide borique de la vapeur saturée d'acide orthoborique à des températures un peu supérieures, en garnissant le saturateur *propre* avec de l'acide ortho et en faisant passer *rapidement* la vapeur. Si on fait durer l'entraîne-

ment un temps suffisant, en commençant à ne laisser passer qu'un très lent courant de vapeur d'eau, la mesure donne un nombre plus faible que le précé-

Figure N° 10

Volatilisation de l'acide borique sec par un courant de vapeur d'eau surchauffée (sous 760 mm Hg)
 Banchi et Giannotti • ; M^{lle} Gontard + ; Galhac { $\circ$ $\text{B}^{\text{O}}\text{H}$; $\square$ $\text{B}^{\text{O}}\text{H}$;
 (cas des solutions températures $< 103^{\circ}$)



dent mais qui reste constant par la suite et le résidu est alors constitué par de l'acide méta.

Cette transformation de l'acide ortho en acide méta avec une diminution corrélatrice de la volatilité,

est particulièrement nette dans l'expérience n° 14 (tableau III) où nous voyons, à 146° la volatilité diminuer au début pour rester constante.

Dans l'expérience n° 16 (à 150°6), nous trouvons, même après 46 minutes d'entraînement, que l'acide ortho n'a pas été transformé en acide méta, cela est dû à ce que le barboteur venait d'être nettoyé avant son remplissage, et qu'aucune parcelle d'acide métaborique ne pouvait faire cesser l'état de faux équilibre de l'acide orthoborique.

Dans l'expérience n° 17, à la même température, le saturateur contenait une faible quantité d'acide méta, lorsqu'on l'a rempli avec de l'acide ortho, et 20 minutes après le début de l'expérience l'acide ortho était transformé en acide méta, comme le montre la volatilité et l'analyse du résidu. Nous n'avons pas fait la réciproque, c'est-à-dire mesuré la volatilité de l'acide métaborique, à température inférieure à 144° ; c'est une lacune qu'il faudrait combler.

Si nous examinons les valeurs de tension de dissociation de l'acide orthoborique en acide métaborique, indiquées par GILBERT et LEVI (6), nous devons constater que cette tension ne devient égale à 760 mm. de mercure qu'à 148°. A 144°, cette tension n'est que de 576 mm. de Hg, alors que notre étude montrerait d'une façon très nette que cette température est bien celle à laquelle l'acide ortho se transforme en acide méta, sous la pression atmosphérique.

Il y a évidemment une certaine discordance, qui n'est pas négligeable. GILBERT et LEVI ont déterminé la tension de dissociation de l'acide ortho en mesu-

(6) GILBERT et LÉVY. — *Journal of the Chemical Society* (1929), p. 527. — *Bulletin soc. chim.* 46 (1929), p. 1309.

rant la tension de vapeur d'eau d'une petite quantité d'acide ortho placée dans une ampoule fermée et chauffée dans un bain d'huile. Il n'y a pas de raison, semble-t-il, pour que cette méthode donne un résultat différent du nôtre.

MM. GILBERT et LEVI ont encore déterminé la tension de vapeur d'eau de l'acide métaborique, c'est-à-dire la tension de dissociation de l'acide métaborique en acide pyroborique, $B^4O^7H^2$. Cette étude nous indique que cette transformation devrait s'effectuer à 181° sous la pression atmosphérique (cette température est déterminée par extrapolation graphique des résultats de MM. GILBERT et LEVI). En opérant sous la pression atmosphérique et en la seule présence de la vapeur d'eau, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation d'acide pyroborique à température inférieure ou égale à 204° . De plus, cette remarque prend toute sa signification lorsque nous indiquons que, même lorsque le saturateur a été garni d'*anhydride borique*, nous avons obtenu *le même résidu d'acide métaborique*, après un entraînement assez peu prolongé à 200° , tout comme lorsque nous avons garni le saturateur d'acide métaborique, légèrement hydraté, contenant 95 % d'acide borique total, exprimé en BO^2H , par conséquent formé d'acide ortho et méta.

Nous pensons donc que cet acide pyroborique, s'il se forme dans nos conditions expérimentales, ne le peut qu'à une température supérieure à 204° . Remarquons que les deux résultats que nous indiquons pour 210° nous montrent une volatilité plus faible que celle à laquelle on devrait s'attendre par extra-

polution de la courbe. Cela est-il dû à une formation d'acide pyroborique ? Nous ne le savons pas, parce que le saturateur s'est brisé (expérience 33) et lorsque nous avons voulu extraire la substance restant dans le barboteur, cette masse s'était concretée en un magma solide enserrant les tubes de verre utilisés pour rendre le mélange poreux et cette masse était imbibée d'huile du bain.

Cette étude mériterait d'être continuée, car elle permettrait de voir si la volatilité croît au delà de 204° , ou si elle décroît ; étant donné que l'anhydride borique est très peu volatil il doit y avoir évidemment un moment où elle commence à décroître. Nous pensons qu'il faudrait utiliser une voie différente pour cette étude, parce qu'à 204° , il est déjà extrêmement difficile de recueillir la vapeur qui s'échappe du barboteur sans qu'elle subisse une condensation partielle, entraînant la perte d'acide borique et la formation d'un bouchon dans le réfrigérant.

A 204° , le liquide recueilli contient 112 gr. d'acide orthoborique par kg., alors que la solubilité de cet acide dans l'eau froide est de 40 gr. environ. On voit combien est grande la volatilité de l'acide borique à cette température en présence de la vapeur d'eau. Il y a peut-être même dans cette constatation, l'idée d'une méthode pratique et industrielle pour l'extraction de l'acide borique contenu dans les roches, que l'on libérerait par un acide fixe, tel que l'acide phosphorique (PO^4H^3), ou bien un procédé pour préparer l'acide pur et cristallisé.

Nous faisons remarquer de plus que l'acide métaborique trouvé dans le saturateur, après les expériences à température supérieure à 145° , avait un aspect absolument différent de l'acide orthoborique,

initialement placé dans cet appareil, alors que ce dernier a l'aspect brillant, un peu soyeux, qu'on lui connaît, même lorsqu'il est cristallisé. L'acide métaborique que nous avons obtenu, avait l'aspect de petits cristaux plus ou moins agglomérés en petits grains ressemblant à des grains de semoule.

Le point de fusion instantané de l'acide orthoborique (à l'aide du bain de Hg) a été trouvé égal à 151° , au contraire le point de fusion de l'acide métaborique cristallisé, trouvé dans le saturateur après les expériences, s'est élevé à $242-245^{\circ}$. On voit que ces deux acides sont bien différents.

CHAPITRE III

DISTILLATION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE BORIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDES MINÉRAUX FORTS

Ayant déterminé les conditions dans lesquelles peuvent être volatilisées de grandes quantités d'acide borique sec, nous avons recherché si on ne pourrait pas trouver le moyen d'entraîner l'acide contenu dans une solution.

BANCHI et GIANNOTTI, après avoir mesuré dans leur appareil la volatilité de l'acide borique en *solution aqueuse*, ont étudié cette volatilité en solution dans les acides de ROSCOE, c'est-à-dire dans ces mélanges d'eau et d'acides minéraux forts, qui bouillent sous 760 mm. de Hg, à une température fixe. Ils ont ainsi utilisé, comme solvant, le mélange d'eau et d'acide chlorhydrique, contenant 20,2 % d'acide chlorhydrique et qui entre en ébullition sous 760 mm. de Hg à 110° ; puis l'acide bromhydrique à 48 %, dont le point d'ébullition est de 126° ; enfin le mélange d'eau et d'acide nitrique qui bout à 120°. Ces auteurs ont constaté que les quantités d'acide borique, qui dis-

tillent avec ces mélanges à point d'ébullition constant, sont plus élevées que celles qui distillent avec le même poids d'eau pure:

Bien que ces expériences aient été faites avec un appareil très imparfait, il ne nous a pas paru intéressant de les répéter, parce qu'elles ne présentent pas d'intérêt pratique, le distillat contenant toujours *beaucoup plus d'acide* de ROSCOE que d'acide borique.

Par conséquent, l'utilisation comme substance entraînante de ces acides ne peut pratiquement jamais être envisagée, lorsque l'on veut entraîner l'acide borique contenu dans un mélange, par exemple pour le doser. Au contraire l'addition d'acide sulfurique serait très avantageuse pour faciliter cet entraînement, puisque l'acide sulfurique n'est pas volatil en solution, même assez concentrée dans l'eau (concentration 30 à 40 %) et que ce corps, par sa fonction d'acide fort, permet de libérer cet acide des combinaisons salines où il peut se trouver. On pourrait donc espérer, par l'emploi de ce corps, faciliter la volatilisation de l'acide borique en solution aqueuse.

Ce serait évidemment le moyen le plus simple d'augmenter, *en apparence*, la volatilité de l'acide borique.

Nous avons distillé des solutions aqueuses d'acide borique, de titre variable, sur des quantités variables d'acide sulfurique, en utilisant l'appareil de M. JAULMES (1), qui permet, pendant ces distillations, d'éviter la condensation de la vapeur d'eau sur le col du

(1) JAULMES : Contribution à l'étude de la distillation des solutions diluées. Cas des solutions aqueuses d'acides volatils. *Thèse Doct. Sc. Montpellier*, 1932, p. 30-34.

ballon de distillation. Cet appareil se compose essentiellement d'un ballon en pyrex, à fond rond, de un litre, placé dans une enceinte à température fixe et voisine du point d'ébullition du liquide, grâce à l'ébullition de l'eau placée dans la double paroi de cette enceinte (fig. 11, p. 69).

TABLEAU VI

Titre moyen de l'acide borique en molécules par kilogr. de solution	Titre moyen de l'acide sulfurique en molécules par kilogr. de solution	Point moyen d' ébullition du liquide	K observé	M déduit de K
1,51	0,995	104°4	0,0036	0,00326
1,76	1,156	104°8	0,0036	0,0034
2,21	1,45	108°2	0,0050	0,00435
2,84	1,87	110°	0,0114	0,0094
4,33	2,84	Sup. à 110°	0,0792*	0,058

Remarques. — 1° Sous la pression atmosphérique, une solution aqueuse d'acide borique, de même titre, distille dans les mêmes conditions de vitesse de distillation et d'appareillage suivant le coefficient $M = 0,0026$ (Thèse GONTARD, tableau II et courbe 12, pages 80 et 83).

2° * Le distillat contenait de petites quantités d'acide sulfurique dans ce cas seulement.

Ces expériences nous montrent qu'il faudrait ajouter de *fortes* quantités d'acide sulfurique, pour augmenter d'une façon appréciable la volatilité de l'acide borique en solution aqueuse. Ce procédé ne présente donc pas d'intérêt pratique.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DISTILLATION DES SOLUTIONS D'ACIDE BORIQUE DANS L'ALCOOL

Tout au contraire apparaît l'emploi de l'alcool à la place de l'eau pour permettre la volatilisation facile de grandes quantités d'acide borique. D'ailleurs, nous ne sommes pas les premiers à mettre en évidence ce phénomène ; mais nous voulons *préciser quantitativement cette volatilité*, ce qui n'a encore jamais été fait. GOOCH, en 1887 ; MOISSAN, en 1893, ont utilisé la volatilité de l'acide borique dans l'alcool fort, pour l'extraction qualitative de cet acide libéré du complexe boracifère par l'acide sulfurique. Cette volatilité est d'ailleurs due à la formation d'ester de l'acide borique. Cet ester — cela est bien connu — puisqu'on le trouve dans toutes les tables de constantes — a un point d'ébullition assez bas. C'est ainsi que le borate triméthylque bout à 65°, alors que l'alcool méthylque bout à 66° ; l'alcool éthylique bout à 78° et le borate triéthylique à 120°. Dès lors, si l'alcool formait des solutions idéales avec le borate correspondant, il semblerait à première

vue que la richesse en ester de la vapeur est sensiblement égale à la richesse du liquide pour l'alcool méthylique, tandis que dans les cas de l'alcool éthylique la vapeur est, sans doute, bien moins riche en ester que le liquide, l'ester pur étant moins volatil que l'alcool pur.

Nous verrons que les esters de l'acide borique sont encore plus volatils que ne l'indiquerait cette comparaison entre les volatilités de l'alcool pur et de l'ester correspondant pur. Cela est dû à ce qu'il se forme un mélange azéotropique d'alcool et d'ester dont le point d'ébullition est inférieur au point d'ébullition des deux constituants purs séparés.

Un phénomène analogue a déjà été mis en évidence par DUCLAUX et étudié à nouveau par JAULMES et MAZARS dans le cas de la distillation des mélanges d'eau et d'acide gras. On sait, en effet, que les acides gras sont d'autant plus facilement entraînés par l'eau qu'ils sont moins volatils à l'état de pureté, parce que ces acides, à partir de l'acide propionique, forment avec l'eau des mélanges azéotropiques.

Remarquons, en particulier, que la volatilité des esters de l'acide borique, comparée à celle de l'acide, peut sembler curieuse, puisque la molécule de l'ester est beaucoup plus lourde que celle de l'acide. C'est ainsi que MM. COPEAUX et PERPERROT, dans leur traité de chimie minérale, page 21 (Armand Colin, éditeur), déduisent de cette constatation que l'acide borique est polymérisé à l'état solide. Mlle GONTARD a fait remarquer que cet argument, en faveur d'une polymérisation de l'acide borique, était insuffisant. Elle indique que dans une série d'homologues, différents les uns des autres par un nombre croissant de substitution d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée

par le radical CH_3 , les homologues inférieurs sont toujours plus volatils que les homologues supérieurs ; de même les esters des acides non oxygénés, par exemple les chlorures, bromures, iodures, sulfures, cyanures, de méthyle et d'éthyle, sont moins volatils que les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique. Mais les esters méthyliques et éthyliques des acides oxygénés sont plus volatils que ces acides eux-mêmes, par exemple les formiates, oxalates, butyrates, salicylates, nitrates, arséniates, sulfates de méthyle ou d'éthyle, sont bien plus volatils que les acides correspondants, et, pourtant, les acides oxalique, nitrique et sulfurique ne sont pas polymérisés. L'argument de COPEAUX et de PERPERROT est donc insuffisant. Mlle GONTARD a pu montrer, par la comparaison de la volatilité de l'acide borique en solution et à l'état solide, que l'acide borique sec n'est pas plus polymérisé qu'en solution aqueuse.

On voit donc que la détermination de la volatilité des esters de l'acide borique en solution alcoolique, présente non seulement un intérêt, au point de vue pratique, dans l'analyse d'une roche par exemple, mais encore un intérêt théorique.

Cet étude nous permettra, en même temps, de déterminer les conditions physico-chimiques les meilleures, dans lesquelles il faut se placer pour obtenir la formation d'ester borique. Malheureusement, nos déterminations, principalement dans le cas de l'alcool méthylique, n'ont pu être aussi nombreuses que nous l'aurions voulu, parce que l'alcool méthylique est d'un prix trop élevé, et que la provision d'alcool éthylique dont nous pouvions disposer, était limitée.

Nos déterminations ont d'abord porté sur des solutions alcooliques d'ester, pour déterminer la volatilité de l'ester dans l'alcool ; puis nous avons distillé des solutions d'acide borique dans de l'alcool de titres divers, en présence ou non d'acide sulfurique, de façon à déterminer indirectement la quantité d'ester qui se forme dans ces solutions au bout de temps variables.

COMPTE RENDU DES EXPERIENCES

PREPARATION DES ESTERS BORIQUES

Nous avons utilisé la méthode indiquée par EBELMEN (1), qui consiste à faire digérer, sous un réfrigérant ascendant, de l'anhydride borique et de l'alcool absolu pendant 24 heures.



Nous avons d'abord préparé l'anhydride borique de la façon suivante :

Dans des cuvettes en tôle, obtenues sans rivetage ni soudure, par simple pliage, nous avons placé de l'acide borique ordinaire et l'avons en partie desséché en le portant à l'étuve à 140-150°, pendant une journée ; le produit est ensuite chauffé plus fortement sur une rampe à gaz ; il devient visqueux, se boursoufle, par suite du départ de l'eau, avec tendance au débordement ; puis cette ébullition se ralentit, on ajoute alors une nouvelle quantité d'acide borique en partie des-

(1) EBELMEN : *Compte rendu. Académie des Sciences*, t. 18, p. 1202.

— EBELMEN et BOUQUET : *C. R.* t. 22, p. 366.

séché, de façon à augmenter le rendement ; ensuite la cuvette est placée dans un four à moufle, au rouge vif, pour parachever cette déshydratation. En procédant ainsi, par différents stades de déshydratation, on évite de faire déborder la plus grande partie de l'acide borique. Lorsque la masse ne présente plus ce phénomène d'ébullition, on la coule sur une autre cuvette de tôle, flottant sur de l'eau froide ; de cette façon on évite l'adhérence de l'anhydride à la tôle, et l'anhydride en plaque ainsi obtenu est trituré au mortier de bronze couvert. On a une poudre grisâtre qui contient des parcelles d'oxyde de fer ; on conserve le tout dans un flacon bien bouché.

Si nous considérons l'équation de formation de l'ester, *nous voyons qu'il faut pour 70 grammes d'anhydride borique 138 grammes d'alcool absolu.* Nous avons essayé de préparer l'ester triéthylique en mélangeant ces poids de substance et en faisant digérer pendant 24 heures, sous reflux ; la température d'ébullition du mélange s'est élevée à 95°. Une distillation fractionnée, sous une colonne rectificatrice de 1 m. de haut, nous a donné différentes fractions. La première contenait 51,7 % d'ester, la deuxième 45,6 %, la troisième 52 %, la quatrième 53 %. Le rendement n'a donc pas été excellent ; mais les fractions qui sont constituées par une solution d'ester triéthylique dans l'alcool absolu, nous ont servi, après dilution convenable avec de l'alcool absolu, pour la mesure de la constante de volatilité de l'éther, en solution alcoolique plus ou moins diluée. Nous avons aussi préparé de l'ester triéthylique pur de la façon suivante :

De l'anhydride borique a été mis à digérer dans un ballon, avec son poids d'alcool éthylique,

soit beaucoup plus qu'il ne faut pour la préparation de l'ester triéthylique. La température de digestion s'est maintenue entre 120 et 140°. Après 24 heures de digestion, la masse pâteuse obtenue a été soumise à la distillation sous pression réduite, pour éviter la pyrogénéation ; rien n'a distillé. Cela indique qu'il n'y a pas de borate triéthylique mais du borate monoéthylique. La masse a été dissoute dans de l'éther anhydre, de façon à enlever l'excès d'anhydride borique et d'acide borique, produit pendant la formation du borate monoéthylique. Cette dissolution est à nouveau concentrée dans le vide et l'on obtient un résidu de 314 grammes de borate monoéthylique, comme l'indique le dosage de l'acide borique dans cette masse. A celle-ci, on ajoute 170 cm³ d'alcool absolu et on agite ; on obtient un précipité d'acide borique, en même temps que le borate monoéthylique se transforme en borate triéthylique. On filtre et on dose l'acide borique dans la filtrat.

Ce dosage indique que le liquide contient 126 % d'éther triéthylique ; c'est-à-dire qu'il reste encore un excès de mono ester. Cette liqueur est alors distillée sous 20 mm. de mercure et l'analyse a montré que le distillat était de l'ester triéthylique à 99 %. Des solutions de cet ester pur dans de l'alcool absolu nous ont fourni la même valeur du coefficient de distillation que les solutions précédemment obtenues.

celle-ci y circule avant son échappement. Pour être sûr que les gaz chauds de la combustion ne pénètrent pas entre le ballon et son enveloppe, celle-ci a été, à sa partie inférieure, garnie d'amiante, collée avec du silicate de potasse ; après dessiccation cette garniture a été rodée en faisant tourner sur place le ballon, sur le fond duquel ont été collées des bandes de toile d'émeri. Une échancrure a été prévue dans le haut de l'enveloppe pour laisser passer le tube de dégagement de la vapeur du ballon. Cette ouverture est bouchée chaque fois à l'aide d'un tampon d'amiante. Le bec qui chauffe le ballon, chauffe également le bain-marie. Comme réfrigérant, nous avons employé un tube droit, garni d'une trentaine de pointes de Vigreux, réfrigérant de dimension suffisante pour obtenir la condensation complète de la vapeur.

La fiole d'erlenmeyer, dans laquelle le distillat est collecté, est plongée dans un récipient plein d'eau froide, renouvelée constamment ; de cette façon, on n'a de pertes ni par évaporation, ni par adhésion dans le réfrigérant.

Dans l'enveloppe à double paroi, nous n'avons pas placé de l'eau, comme M. JAULMES et Mlle GONTARD l'ont fait, pour étudier la distillation des solutions aqueuses, mais de l'alcool, de façon que le ballon, où distille une solution alcoolique, se trouve dans une enceinte à température très voisine du point d'ébullition de ce liquide, évitant ainsi toute condensation sur le col du ballon et toute surchauffe.

Dans ces conditions, on sait que le coefficient de distillation, ou rapport entre le titre de l'ester, dans le distillat instantané, et le titre de l'ester, dans le liquide, est sensiblement égal à la constante de volatilité de cet ester, c'est-à-dire au rapport entre le titre de

l'ester dans la vapeur et le titre de l'ester dans le liquide.

MODE OPERATOIRE

Dans le ballon de un litre taré, on introduit 300 à 500 grammes de solution alcoolique d'ester borique du titre voulu ; on le place dans l'enceinte. On chauffe l'appareil en commençant par porter à l'ébullition le liquide contenu dans l'enveloppe. Bien entendu, les vapeurs alcooliques, produites par cette ébullition, sont condensées et récupérées. Ensuite, le liquide contenu dans le ballon est chauffé et sa distillation est menée lentement, tant que la température indiquée par le thermomètre placé dans l'enceinte, n'est pas égale à 78°. Dès que cette condition est remplie, la distillation est réglée à la vitesse voulue et le distillat est fractionné. (La première fraction n'a jamais été utilisée pour les calculs).

Les fractions sont alors pesées à 0 gr. 05 près, de même que le résidu contenu dans le ballon. Dans une opération bien faite, la somme de ces poids doit être égale au poids du liquide mis en œuvre, à 0 gr. 05 près. Pour effectuer les titrages, il suffit d'ajouter aux solutions alcooliques une quantité suffisante de glycérine au 1/2 neutralisée (à peu près égale au poids de la solution alcoolique), et de titrer par soude en présence de phénol-phtaléine.

Lorsque nous avons distillé des solutions chargées en ester borique, nous avons chaque fraction une prise d'essai, dans laquelle nous avons titré la quantité d'ester ; de

évitons d'employer de trop grandes quantités de liqueur alcaline et de détruire la totalité de notre ester borique.

Dans ce titrage, lorsque l'on ajoute l'eau glycinée, l'ester borique est hydrolysé en alcool et acide borique lequel est titré par la soude en présence de glycérine, comme pour un dosage banal. Remarquons que cette hydrolyse est *extrêmement rapide* et qu'il n'est jamais utile de faire des titrages en retour après saponification prolongée comme dans le cas des esters des acides organiques. En effet, dès que le virage est obtenu, il reste *indéfiniment stable, même à chaud*.

RESULTATS

Nous avons tout d'abord distillé des solutions d'ester borique dans l'alcool absolu. En solution alcoolique diluée (les quatre premiers résultats), nous avons constaté, pendant toute la durée de la distillation, que le coefficient de distillation (K) s'est maintenu à la même valeur (de 1,53 à 1,524) montrant ainsi que cet ester borique ne subissait aucune modification, ni aucune décomposition. Pour les solutions plus concentrées, de l'ordre de 40 %, 60 %, il n'en est plus de même, et, à la fin de la distillation, une partie de l'ester borique disparaît, en donnant un léger résidu d'acide borique, les esters boriques étant, en effet, très fragiles.

C'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi nos expériences très en détail, nous intéressant surtout aux solutions diluées, les seules rencontrées dans la pratique analytique.

TABLEAU VII
DISTILLATION DES MELANGES D'ALCOOL ETHYLIQUE ABSOLU
ET DE BORATE TRIETHYLIQUE

N°	Pression en mm. de Hg.	Température d'ébullition *		Titre de la solution avant et après la distillation en millimoles par Kgs	Titre moyen de la solution		Coeffi- cient $K = \chi$	$M = \mu$	$N = \nu$
		(non corrigée)	corrigée		en milli- moles par Kgs	en grammes %			
1	767	79	78,7	40,8 à 28,5	37,5	0,547	1,531	1,535	1,535
2	»	79	78,7	47,6 à 40,8	44,7	0,652	1,54	1,545	1,545
3	»	79	78,7	54,4 à 47,6	51,4	0,75	1,53	1,536	1,536
4	»	79	78,7	62,2 à 54,4	58,7	0,85	1,53	1,54	1,54
5	745	78	78,5	52,4 à 41,2	499	7,28	1,19	1,21	1,21
6	»	78,2	78,7	54,2 à 52,4	535	7,8	1,15	1,17	1,17
7	»	78,2	78,7	55,9 à 54,2	531	8,05	1,135	1,15	1,15
8	766	79,6	79,4	1,920 à 2,155	2,015	29,4	0,686	0,61	0,65
9	»	79,8	79,6	2,155 à 2,730	2,358	34,4	0,635	0,53	0,57
10	747	78,2	78,7	2,380 à 2,688	2,510	36,4	0,685	0,58	0,62
11	»	79	79,5	2,688 à 3,150	2,865	41,9	0,632	0,50	0,55
12	766	80,4	80,2	2,730 à 3,080	2,875	42,0	0,651	0,59	0,56
13	»	80,8	80,6	3,080 à 3,810	3,360	48,0	0,572	0,41	0,51
14	»	81,8	81,8	3,810 à 4,850	4,220	61,6	0,543	0,31	0,41

L'erreur probable sur: K, M, et N = 0,01.

* Ces températures d'ébullition sont données sous toutes réserves. La surchauffe n'a pu être évitée complètement, car il fallait distiller vite pour éviter l'altération de la composition de la vapeur; ce sont les températures indiquées par le thermomètre plongé dans le liquide en ébullition.

Dans la colonne 1, nous avons classé le résultat de nos distillations. Dans la colonne 3 de ce tableau nous indiquons le titre de l'ester dans la solution en ébullition, au début et à la fin de la distillation d'une fraction. Dans la colonne 4, nous avons indiqué la concentration moyenne, pendant la distillation de cette fraction. Tous ces nombres expriment la concentration en millimoles (millièmes de molécules) par kilogramme de solution. Cette concentration est encore exprimée en gramme pour cent dans la cinquième colonne ; dans la sixième colonne nous avons placé la valeur du coefficient K, *rapport entre le titre de l'ester dans le distillat et le titre de l'ester dans le liquide bouillant au même instant*.

Ce coefficient K est égal à la constante de volatilité γ , puisque la vapeur ne subit aucune condensation dans le col du ballon, grâce à l'étuve qui entoure le ballon.

Les colonnes 7 et 8 contiennent les valeurs ainsi définies :

M = *rapport entre la concentration de l'ester dans le distillat et la concentration de l'ester dans le liquide, exprimé en grammes d'ester pour un gramme d'alcool*.

N est ce même rapport dans lequel les concentrations sont exprimées en molécules d'ester pour une molécule de mélange. Ces quantités sont reliées par les relations suivantes :

$$M = K \frac{1 - t}{1 - t k}$$

$$N = M \frac{I + t (R - I)}{I + t (R M - I)}$$

t = titre de l'ester en grammes par gramme de mélange.

R = rapport des poids moléculaires de l'alcool et de l'ester.

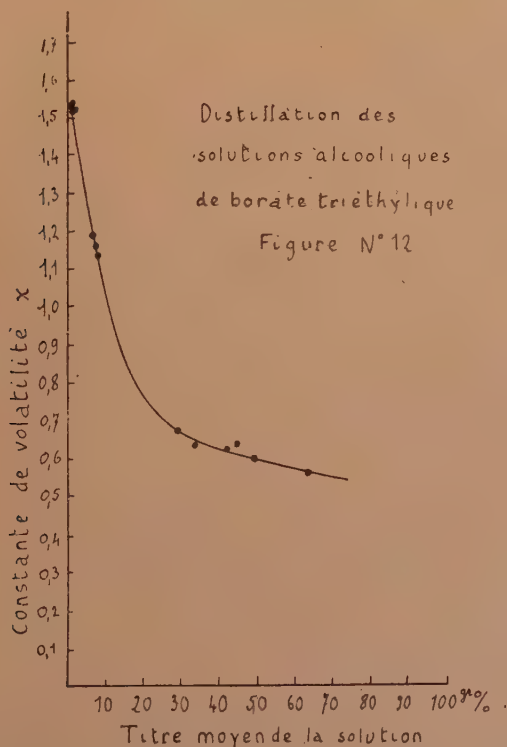
46

Ici $R = \frac{46}{146} = 0,315$.

146

Ces formules se trouvent dans la thèse de M. JAULMES, aux pages 43 et 44.

Si nous construisons la courbe qui représente la valeur de K ainsi trouvée, nous constatons que pour



la concentration de 11,5 %, $K = 1$. Donc, pour cette concentration la vapeur a la même composition que

le liquide. Cette concentration correspond à un mélange à point d'ébullition minimum, c'est-à-dire mélange azéotropique, qui a l'allure de corps pur.

D'ailleurs, comme nous l'avions indiqué (p. 63) la présence de ce point d'ébullition minimum explique la valeur élevée (supérieure à 1) de la constante de volatilité pour les solutions diluées, car le borate triéthylique bout à une température bien plus élevée (120°) que l'alcool éthylique absolu (78°). Nous trouvons là, un cas analogue à ceux qui ont déjà été étudiés par MM. JAULMES et MAZARS (1, 2).

Cette étude de la distillation des solutions alcooliques d'ester est intéressante puisqu'elle nous montre que pour des solutions diluées la vapeur est plus riche en ester que le liquide. Ainsi, lorsqu'on enflammera un mélange d'alcool et d'ester, la flamme apparaîtra verte, même pour des faibles teneurs en ester ; mais cela ne suffit pas : avant d'enflammer cette solution alcoolique d'ester, il faut la préparer. En analyse, lorsqu'on veut caractériser l'acide borique dans un mélange, on commence à le libérer de sa combinaison à l'aide de l'acide sulfurique et l'on estérifie ensuite l'acide borique libéré en s'aidant de l'action déshydratante de l'excès d'acide sulfurique.

Par conséquent, notre étude de la distillation de ces solutions alcooliques, ne prendra toute sa signification que lorsque sera étudiée cette estérification.

Nous avons tout d'abord dissous 0 gr. 50 d'anhydride borique dans 440 gr. d'alcool absolu ; cette

(1) JAULMES : *Thèse Doct. Sc.* Montpellier, p. 14 et 56.

(2) MAZARS : *Thèse Doct. Pharmacie.* Montpellier, p. 43 et 52. Cas du mélange d'eau et d'acide propionique, du mélange d'eau et d'acide butyrique N.

solution se fait assez lentement. Après 40 heures, cette solution a été distillée suivant le même processus (p. 69). Le coefficient de distillation s'est trouvé de nouveau égal à 1,53 pendant la distillation des 92 % du composé boracifère, montrant que par simple dissolution dans l'alcool absolu l'anhydride borique (en petite quantité) s'y transforme en ester borique en totalité.

Le même travail a été fait en dissolvant 0 gr. 500 d'*acide borique* dans 300 gr. d'alcool absolu, le coefficient de distillation de cette solution a été trouvé égal à 1,53, au début de la distillation ; puis il a déchu régulièrement pendant tout le courant de la distillation à 1,234, 1,31, 1,26 et, finalement 0,98 lorsque les 92 % de la solution ont été distillés.

Cela montre que l'acide borique dissous dans l'alcool s'y combine en totalité en y formant de l'ester borique, mais que la petite quantité d'eau libérée par cette estérification restant dans le liquide produit ensuite à *chaud* l'hydrolyse d'une partie de l'ester borique. Néanmoins, cette hydrolyse dans le cas où l'on emploie l'alcool absolu n'est jamais bien importante. Ces deux expériences montrent *la facilité avec laquelle l'acide borique se combine avec l'alcool absolu même en l'absence de tout déshydratant.*

En est-il de même avec l'alcool à 95° ? Tout d'abord nous avons rectifié de l'alcool à 96° sur de la soude caustique en nous aidant d'une colonne de Vigreux ; nous avons obtenu de l'alcool à 97°1, dont la composition est précisément celle du mélange azéotropique eau et alcool, c'est-à-dire que lorsqu'on distille ce liquide-là, la vapeur a la même composition que le liquide. Nous avons dissous dans 445 gr. de cet alcool, 0 gr. 50 d'acide borique et nous avons

distillé ce mélange. La première fraction qui a distillé nous a donné pour le coefficient K une valeur de 0,64, puis toutes les fractions se sont maintenues à $0,70 \pm 0,01$, pour rester fixes à cette valeur jusqu'à la fin.

Le même travail a été fait en ajoutant à 500 gr. de ce même alcool une quantité suffisante d'*ester borique* pour obtenir sensiblement la même concentration en ester borique ; le mélange aussitôt distillé, en donnant une première fraction suivant le coefficient de 1,2, pour rester à la valeur de $0,700 \pm 0,10$.

Cela montre que l'état d'équilibre entre l'acide borique, l'alcool, l'ester et l'eau, s'est établi rapidement, à la température d'ébullition des mélanges et que l'équilibre n'a sensiblement pas été modifié pendant la suite de la distillation, malgré la variation du titre en acide borique du résidu distillant.

Donc, *cet équilibre ne dépend sensiblement pas de la teneur en acide borique*, pourvu que celle-ci soit faible. D'ailleurs l'application de la loi de masse à cette estérification illustre bien ces remarques.

Cette réaction s'écrit, si l'on admet qu'elle s'effectue en une seule phase, sans formation intermédiaire d'orthoborate mono et biéthylique, qui n'ont jamais été signalés.



Appelons C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , les concentrations moléculaires respectives de ces quatre corps. La loi d'action de masse pour cette réaction s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{C_1 (C_2)^3}{C_3 (C_4)^3} = G$$

Etant donné que la composition du liquide est identique à la composition de la vapeur, au point de vue de la teneur en eau de l'alcool, le titre alcoolique du liquide ne varie pas pendant toute la durée

C_2 C_1
de la distillation. — reste constant. Le rapport —
 C_4 C_3

doit donc être constant ; c'est-à-dire qu'une proportion définie d'acide borique doit être estérifiée. C'est ce que l'expérience a vérifié, étant donné que nous avons trouvé qu'en présence d'alcool à 4,4 % d'eau le coefficient a été de 0,64 et s'est ensuite maintenu à 0,70, alors qu'en présence de l'alcool absolu ce coefficient est de 1,53, nous concluons, puisque BO^3H^3 n'est presque pas volatil, que, dans ces conditions, 46 % seulement d'acide borique se trouvent sous forme d'ester borique lorsque l'équilibre se trouve réalisé. Nous pouvons alors calculer G.

C_1	1,53	—	0,70	—	C_3
C_3	0,70				70

On connaît un seul borate monoéthylique, mais c'est une métaborate de formule $B O^2 C^2 H^5$, obtenu par l'action d'un excès d'anhydride borique sur l'alcool éthylique qui est un liquide très visqueux, indistillable, qui réagit sur l'alcool en donnant du borate triéthylique et un précipité d'acide borique.

(3) EBELMEN et BOUQUET. — C. R., t. 22, p. 366. *Journ. Pharmacie et Chimie*, t. 10, 3^e série, p. 66.

(4) HUGO, SCHIFF, BECCHI. — C. R. A. Sc., 61, p. 697. *Bull. Chim. de Paris*, t. 5 (1886), p. 366.

(5) COPEAUX : *Journal de Pharmac. et Chimie* (1898), t. 8, 6^e série, p. 559.

$$C_2 = \text{concentration moléculaire de l'alcool} \frac{95,6}{46} \%$$

gr. du mélange.

$$C_4 = \text{concentration moléculaire de l'eau} \frac{4,4}{18} \%$$

gr. du mélange.

$$G = \frac{(83)}{(70)} \times \left[\frac{95,6}{4,4} \times \frac{18}{46} \right]^3 = 730$$

$$\frac{C_3}{C_1} = 0,00137 \left[\frac{C_2}{C_4} \right]^3$$

C_3

Calculons — pour l'alcool à 82°, qui contient 24 %

C_1

d'eau et 76 % d'alcool en poids :

$$\frac{C_3}{C_1} = 0,00137 \left[\frac{76}{24} \times \frac{18}{46} \right]^3 = 0,0026$$

Dans ces conditions, la quantité d'ester devrait être environ les 2,6 0/00 de la quantité d'acide borique. Or, les distillations, soit d'acide borique, soit d'ester borique, dans l'alcool à 82° nous indiquent que c'est en réalité de 10 à 15 % environ de la quantité d'acide borique qui est étherifiée. Par conséquent, la concordance est très mauvaise.

Pourtant la loi d'action de masse, qui ne s'applique qu'aux solutions diluées, devrait tout au moins s'appliquer à une certaine approximation pour cette concentration en eau (24 %). Cette non concordance pourrait être expliquée de la façon suivante : L'acide borique ne se combine pas immédiatement à l'alcool éthylique pour donner l'ester triéthylique, mais cette combinaison s'effectue en trois phases :

- 1° Formation d'orthoborate monoéthylique ;
- 2° Formation d'orthoborate biéthylique ;
- 3° Formation d'orthoborate triéthylique.

Il n'est pas déraisonnable d'admettre que la volatilité de ces borates décroît depuis le triéthylique jusqu'au monoéthylique. Emettons l'hypothèse que la volatilité de l'ester biéthylique est négligeable à côté de celle du triéthylique. Dans ces conditions, la seule réaction qui nous intéresse du point de vue de la distillation des esters serait la suivante :



La loi d'action de masse s'exprime de la façon sui-

$$\text{vante : } \frac{\text{C}_1 \times \text{C}_2}{\text{C}_3 \times \text{C}_4} = \text{G}'$$

Le calcul donne à G' la valeur de 10, en utilisant les données relatives à l'alcool à 97°, et nous donne

$$\text{pour } \frac{\text{C}_3}{\text{C}_1} \text{ la valeur de } 12,4 \%, \text{ qui se rapproche de la}$$

valeur donnée par l'expérience : distillation de la solution borique dans l'alcool à 82°. Cette remarque serait un argument en faveur de l'existence des trois esters boriques, mais ce n'est là qu'une hypothèse.

Le tableau ci-dessous nous indique la valeur de la constante de volatilité de l'acide borique ou de l'ester borique en solution diluée (0,5 %) dans de l'alcool de différents titres.

Ces résultats ont été obtenus en distillant des solutions dans l'alcool à 82°, soit d'acide borique (une expérience), soit de borate triéthylique (trois expériences).

Ces deux points de départ nous ont fourni les mêmes valeurs pour la constante de volatilité, montrant que l'équilibre entre l'alcool, l'eau, l'ester, l'acide, est très rapidement réalisé dans ce cas particulier et à la température d'ébullition. Pendant le courant de la distillation, la teneur alcoolique du liquide va sans cesse en décroissant en même temps que la constante de volatilité.

Nous avons rangé les valeurs de cette constante en fonction de la richesse alcoolique du liquide. Remarquons que la loi d'action de masse ne peut pas être appliquée avec un espoir de précision à cet équilibre, puisque la solution n'est diluée ni en alcool, ni en eau. On constatera, tout au moins, qu'une grande richesse en alcool est indispensable *pour que la vapeur soit riche en ester*. Il faut employer au moins de l'alcool à 95°.

TABLEAU VIII

*Distillation des solutions diluées d'acide borique
(ou d'ester borique dans l'alcool éthylique
aqueux)*

Titre total en BOSH_3 en millimo- les par Kg	Titre alcoo- lique en alcool % en poids	Degré alcoo- lique G. L.	Temps d'ébullition	K observé	Pourcentage d'acide borique estérifié
17,7	77,1	83°	80°	0,199	13
20,4	75,8	82°	80,7	0,144	9,4
25,1	73,8	80°2	80,4	0,124	8,1
30,9	71,6	78,3	80,8	0,115	7,5
40,5	67,9	75	81	0,0995	6,5
67,6	59,5	67,2	82	0,0924	6,0
145	41,1	48,5	82,2	0,021	1,4

Que nous soyons parti de la solution d'acide borique ou de la solution de borate triéthylique, nous avons trouvé les mêmes résultats.

L'addition d'un déshydratant, tel que l'acide sulfurique, favorise la formation de l'ester, mais est-ce que cette substance n'altère pas cet ester ? En employant l'alcool à 95°, additionné du 1/5 de son poids d'acide sulfurique, nous avons obtenu, pour la constante de volatilité de l'ester borique, la valeur de 2 ; pour une richesse double en acide sulfurique, la valeur de 2,9 ; donc, plus élevée que dans le cas de la solution de l'ester dans l'alcool absolu.

Cet accroissement de la constante de volatilité sous l'action de l'acide sulfurique, est sans doute dû non seulement à son action déshydratante qui produit l'estérification de la totalité de l'acide borique, mais encore à une action analogue à celle que nous

avons constatée dans la distillation des solutions aqueuses.

DISTILLATION DES SOLUTIONS METHYLIQUES DE BORATE TRIMETHYLIQUE

Nous avons également étudié la distillation des solutions diluées de borate triméthylque, dans l'alcool méthylque absolu.

PRÉPARATION DE L'ESTER MÉTHYLIQUE BORIQUE

Deux litres d'alcool méthylque pur, du commerce, ont été mis en contact avec 500 gr. de chaux concassée, pendant 48 heures, à 40°, puis pendant 4 à 5 heures sous reflux, à la température d'ébullition de l'alcool. Nous avons alors laissé reposer, décanté l'alcool et distillé cet alcool ainsi déshydraté. Nous avons ensuite préparé l'ester triméthylque en mettant en contact 70 gr. d'anhydride borique pulvérisé et 94 gr. d'alcool méthylque et nous avons chauffé sous reflux, à la température du mélange, pendant 24 heures. Nous avons ensuite distillé, sous la pression ordinaire, sans l'aide d'une colonne, et avons obtenu une solution contenant 79 % de borate triméthylque.

Nous avons dilué cette solution avec de l'alcool méthylque anhydre, de façon à obtenir une solution titrant 1,50 0/00. Cette solution a été distillée dans les conditions déjà décrites pour le borate triméthylque (voir, plus haut, p. 68) *.

* Dans ce cas-là, évidemment, nous avons rempli la double paroi de notre appareil avec de l'alcool méthylque technique, pour que la température de l'enceinte soit très voisine de celle de la solution méthylque du borate triméthylque.

Le coefficient de distillation ainsi déterminé, s'est élevé à 4,50, soit près de *trois fois le coefficient de distillation du borate triéthylique*.

Etant donné le prix très élevé de l'alcool méthylique, nous n'avons pu approfondir cette étude, qui ne présentait pas un intérêt très grand.

CONCLUSION DE CETTE ETUDE

Cette étude nous a montré que, conformément à l'opinion d'EBELMEN, lorsqu'on dissout l'acide borique dans de l'alcool, celui-ci s'estérifie et que, sous forme d'ester triéthylique, en solution alcoolique, il est très volatil la vapeur étant une fois et demie plus concentrée que le liquide en ester.

Ce fait est dû à l'existence d'un mélange azéotropique pour une teneur de 11,5 % de borate triéthylique.

Nous avons montré que cette estérification s'effectue rapidement et on sait que la saponification par l'eau est immédiate (COPAUX). L'équilibre est donc promptement atteint.

La distillation des solutions d'acide borique ou d'ester, dans des alcools légèrement aqueux, nous a prouvé que la présence d'une *petite quantité d'eau suffit pour diminuer beaucoup le pourcentage d'acide borique estérifié* ; et l'essai d'application de la loi d'action de masse à cette réaction d'estérification et saponification, nous a montré que l'équation classique qui donne de l'ester triéthylique, à partir de l'alcool et de l'acide, ne paraît pas être exacte ; *la quantité d'ester borique n'étant pas inversement proportionnelle au cube de la concentration en eau.*

Cette concentration paraît être plutôt *inversement proportionnelle à la concentration en eau*. Cela s'expliquerait par la formation successive de trois esters : mono, bi, triéthylique.

Mais cette conclusion est basée sur une hypothèse que nous n'avons pu vérifier, parce que notre provision en alcool était épuisée.

Pratiquement, lorsqu'on voudra rechercher de petites quantités d'acide borique dans un borate ou qu'on voudra volatiliser tout l'acide borique contenu dans un mélange, il faudra dessécher le produit, ajouter un excès d'acide sulfurique, et employer de l'alcool aussi fort que possible : ce que l'on fait généralement d'ailleurs.

La comparaison de la constante de volatilité de l'ester triéthylique, en solution éthylique et de l'ester triméthylque en solution méthylque, nous a montré que ce dernier était beaucoup plus volatil que le premier ; si bien que *l'on peut dire que l'emploi de l'alcool méthylque permet de déceler, dans un mélange peu riche en acide borique, une quantité de ce corps trois fois plus petite que lorsque l'on a employé de l'alcool éthylique*.

Nous donnons là une raison quantitative qui n'avait jamais été donnée, à notre connaissance, au sujet de l'emploi de cet alcool méthylque dans la recherche de l'acide borique.

D'autre part, la connaissance de la valeur de la constante de volatilité des esters boriques en solution, dans l'alcool correspondant permet, à l'aide des formules qu'on trouvera dans la thèse de Doctorat

es Sciences, de M. JAULMES (aux pages 15 et 17), de déterminer a priori quelles seraient les conditions minima qu'il faudrait remplir pour extraire la totalité de l'acide borique contenu dans un mélange solide ou liquide.

RESUME ET CONCLUSION

On sait que si la volatilité de l'acide borique est un fait banal, le degré exact de cette volatilité était encore mal connu.

En solution dans l'eau, la volatilité de cet acide est très faible, puisque la concentration de l'acide dans la vapeur est des 36/10.000 de la concentration de l'acide dans la solution, comme l'a bien mis en évidence Mlle GONTARD.

Cette faible volatilité explique que les suffioni ne contiennent qu'un faible pourcentage en acide borique.

Nous avons cherché à déterminer, quantitativement, comment on pouvait volatiliser de grandes quantités d'acide borique, de façon à bien illustrer cette propriété curieuse de cette substance minérale. Nous avons d'abord mesuré la richesse en acide borique de la vapeur obtenue en faisant passer sous pression ordinaire un courant de vapeur d'eau dans un saturateur (série de tubes en U), garni d'acide orthoborique en quantité suffisante pour que la saturation soit atteinte et en évitant toute condensation et tout primage (se rapporter au texte pour voir ces valeurs, pages 40 et suiv.).

Ces résultats confirment pleinement ceux de Mlle GONTARD, qui avait étudié cet entraînement jusqu'à 130° seulement, alors que nous sommes allés jusqu'à 210°. A 204°, la vapeur contient 118 gr. d'acide borique par kg. de mélange, ce qui est considérable. La courbe de la richesse de la vapeur, en fonction de la température, présente un point anguleux à 144°, correspondant à la transformation de l'acide ortho en méta, qui, au-dessus de 144°, est stable dans les *conditions de l'expérience* (en présence uniquement de vapeur et sous 760 mm. de kg. de pression totale), alors que l'acide orthoborique n'est stable qu'au-dessous de 144°.

D'après les mesures de GILBERT et LÉVI, cette température de transformation aurait dû être de 148°. D'après ces derniers auteurs, on aurait dû s'attendre à ce que, dans les conditions de l'expérience, BO^2H se transformât en $\text{B}^4 \text{O}^7 \text{H}^2$ à 180° ; nous n'avons pu mettre en évidence cette transformation même à 204° ; il serait intéressant de répéter ces expériences, en faisant varier non seulement la température, mais la pression, pour suivre ces différentes transformations des acides boriques les uns dans les autres, et, aussi, pour connaître sous quelle forme l'acide borique se trouve dans la vapeur. C'est un travail que nous laissons à d'autres expérimentateurs.

Nous avons montré que l'élévation de la volatilité de l'acide borique en solution aqueuse par l'action de l'acide fixe, avide d'eau qu'est l'acide sulfurique, était marquée, mais que l'on n'obtenait jamais ainsi une vapeur riche en acide borique ; au contraire, lorsqu'on distille des solutions alcooliques d'acide borique, il se forme des esters boriques très volatils,

comme l'a déjà montré EBELMEN, et nous avons pu préciser la grandeur exacte de cette volatilité en fonction du titre de la solution en acide borique et surtout du titre en alcool du mélange hydro-alcoolique ; il faut utiliser, autant que possible, de l'alcool absolu ou, du moins, de l'alcool à 95° additionné d'acide sulfurique. La volatilité de l'acide borique dans l'alcool méthylique est environ le triple de celle de l'acide borique dans l'alcool éthylique.

BIBLIOGRAPHIE

- ANSCHUTZ et RIEPENKRÖGER BERITCHE 58, p. 1734.
- BANCHI et GIANNOTTI. — *Annali di chemica applicata*, juillet 1930, p. 271 à 302.
- COPEAUX. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1898, t. VIII, 6^e série, p. 559.
- EBELMEN. — *Compte rendu Académie des Sciences*, t. XVIII, page 1202.
- EBELMEN et BOUQUET. — *C. R.*, t. XXII, p. 366 et *Journal Pharmacie et Chimie*, X, 3^e série, p. 66.
- GILBERT et LEVI. — *Chemical society*, 1929, p. 527.
- GONTARD (Mlle). — *Thèse Doct. Pharm. Montpellier* 1934, Ed. Macabet à Vaison-la-Romaine.
- GOOCH (d'après Gongdon et Rosso) : — *Chemical news*, 129, p. 219.
- HUGO, SCHIFF, BECCHI. — Sur les éthers boriques. *Compte rendu A. S.* LXI, p. 697. *Bulletin Société Chimique de Paris*, v, 1886, p. 366.
- JAULMES. — *Thèse Doct. ès-sciences, Montpellier* 1932. *Les Presses universitaires de France*, Paris, 49, boulevard Saint-Michel.
- LALANDE. — *J. Chimie Physique*, t. 31, 1934, p. 439 et suiv.
- MAZARS. — Contribution à l'étude de la distillation des solutions diluées de quelques acides volatils. *Thèse Doctorat en Pharmacie, Montpellier*. 1933. Mari-Lavit, imprimeur, Montpellier.
- NASINI et AGENO. — *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, 21, 2, 1912, p. 125 et 42, 1927, page 325.
- SKIRROW. — *Zeitschüff für physikalische Chemie* 37, 1901, page 84.
- TROOST. — *Traité élémentaire de chimie*, 7^e éd., 1881, p. 339.

En ma qualité de Censeur de
tour, j'ai lu la thèse ayant pour
titre:

« Recherches sur la volatilité
de l'acide borique
et de ses esters »

par M. E. GALHAC.

Je pense que la Faculté peut
en permettre l'impression.

Montpellier, le 10 octobre 1934.

Le Professeur,

FONZES-DIACON.

Vu:

Montpellier, le 11 octobre 1934.

Le Doyen,

FONZES-DIACON.

Vu et permis d'imprimer:

Montpellier, le 12 octobre 1934.

Le Recteur,

C. TAILLIART.

TABLE DES MATIERES

	PAGES
INTRODUCTION	9

CHAPITRE PREMIER

QUE SAIT-ON DE LA VOLATILITÉ DE L'ACIDE BORIQUE ?

Valeur de la constante de volatilité de l'acide borique en solution aqueuse (sous pression atmosphérique) résultats donnés par Mlle Gontard	12
Tableau schématique, résumé des résultats obtenus par Skirrow, Nasini et Ageno, Bancchi et Giannotti ..	15
Discussion de ces résultats	16

CHAPITRE II

ENTRAÎNEMENT DE L'ACIDE BORIQUE SEC PAR UN COURANT DE VAPEUR D'EAU SURCHAUFFÉE

1°) Description de l'appareil utilisé par Mlle Gontard..	20
2°) Description de nos appareils	23
3°) Manipulation..	34
4°) Résultats (tableaux)	39
5°) Interprétation des résultats	50

CHAPITRE III

DISTILLATION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE BORIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDES MINÉRAUX FORTS

Valeur des constants K et M	61
-----------------------------------	----

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DISTILLATION DES SOLUTIONS D'ACIDE BORIQUE DANS L'ALCOOL

Généralités	63
Compte rendu des expériences:	
1°) Préparation de l'anhydride borique	66
2°) Préparation de l'ester borique	67
3°) Mesure de la constante de volatilité des esters bori- ques en solution alcoolique	70
Résultats :	
Tableau schématique donnant la valeur des différents constantes	73
Courbe représentant la valeur de K	75
Etude de l'estérification: alcool à divers titres et acide borique	77
Distillation des solutions méthyliques de borate trimi- thylique	84
Conclusions de cette étude	85
RÉSUMÉ ET CONCLUSION	89

